北海道帝國大學農學部紀要

第 貳 拾 四 卷

JOURNAL

OF THE

FACULTY OF AGRICULTURE,

HOKKAIDO IMPERIAL UNIVERSITY,

SAPPORO, JAPAN

136
Acc no 305-?
8.5.39

Vol. XXIV (24)

北 海 道 帝 國 大 學 刊 行

昭 和 三 年—昭 和 五 年

SAPPORO

PUBLISHED BY THE UNIVERSI

1928–1930

CONTENTS OF VOLUME XXIV

I. **Beitrag zur Chemie der Haut, (I. Die Hydrolyse in sauren und alkalischen Medien)**
Von G. Grasser, Sh. Taguchi und Sun Tau 1

Beitrag zur Chemie der Haut, (II. Einfluss der Ascher- und Beiz-Methoden auf die chemische Zusammensetzung der Blössen)
Von G. Grasser und H. Nakanishi 9

Die gerbenden Eigenschaften der Methylendinaphthole
Von G. Grasser und K. Hirose 17

Die Reduction der Bichromate zu basischen Chromsalzen
Von G. Grasser und T. Nagahama 25

II. **Influence of Ultra-violet Ray upon the Milking Cow**
By Kenzo Iguchi and Kentaro Mitamura 39

III. **Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft**
III. Mitteilung: Über einigen südjapanische Gerbstoffe
Von G. Grasser 61

Synthese gerbender Stoffe
I. Mitteilung: Oxybenzol-Reihe
Von G. Grasser 73

Qualitative Untersuchung des Chromleder-Ausschlages
Von G. Grasser 93

Untersuchung der Rohhaut
Von G. Grasser 97

IV. **Physico-chemical Investigation on the Casein-splitting Action of Papain with Special Reference to the Fundamental Properties of its Action as well as to the Mechanism of the Acceleration of HCH Solution upon its Action**
By Shoichi Sato 101

V. **Kurzrüssler aus dem japanischen Reich**
Von Hiromichi Kono 153

Beitrag zur Chemie der Haut

I. Die Hydrolyse in sauren und alkalischen Medien

Von

Prof. Dr. G. GRASSER, Dr. SH. TAGUCHI und
Dr. SUN TAU

Die tierische Haut, die aus Epidermis, Cutis und Subcutis besteht, wird für die Zwecke des Gerbens chemisch derart behandelt, dass einerseits Epidermis und Haare, andererseits die Subcutis leicht entfernbar ist; es bleibt somit nur die Cutis (Lederhaut) zurück, die das Rohmaterial für die Gerbung vorstellt; man nennt sie technisch gereinigt „Blösse".

Die Cutis besteht anatomisch aus der Papillar- und Retikularschicht; beide setzen sich wieder aus Bindegewebsfasern und elastischen Fasern neben anderen organsierten Bestandteilen zusammen. Chemisch bestehen die Bindegewegsfasern aus Kollagen (der leimgebenden Substanz), die elastischen Fasern bestehen aus Elastin, beide Fasern werden noch von dem Corriin, der Interfibrillarsubstanz begleitet; Kollagen und Coriin sind optisch-färberisch nicht voneinander unterscheidbar, letzteres scheint aus ersterem dauernd zu entstehen.

Wird Kollagen mit kochendem Wasser behandelt, so schliesst es sich rasch zu Glutin auf; letzteres der Hydrolyse unterworfen, ergibt Aminosäuren.

Vorliegende Untersuchung soll nun feststellen, welche Zeiten für die Hydrolyse der Cutis durch verschiedene Säuren bezw. Alkalien erforderlich sind; im letzteren Falle wurde noch der Einfluss inerter Stoffe auf die alkalische Hydrolyse untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 1–10 Gramm Blösse bei der sauren, 3 Gramm Blösse bei der alkalischen Hydrolyse mit den Säure- bezw. Alkali-Lösungen solange

---

1) 1. Mitteilung: Collegium 1928, 698.

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 1, Nov., 1928.]

behandelt, bis Auflösung der Blösse, bezw. Hydrolyse der Hautsubstanzen eingetreten war. Bei der rascher vor sich gehenden sauren Hydrolyse wurde diese solange fortgesetzt, bis das Tannin-Reagenz nach Grasser in der Hydrolysen-Flüssigkeit keinerlei Fällung mehr ergab. Die alkalische Hydrolyse wurde hingegen solange fortgesetzt, bis nur mehr die keratinhältige Narbenschicht zurückblieb. Die Gegenwirkung der inerten Stoffe auf die alkalische Hydrolyse wurde schliesslich dadurch ermittelt, dass je ein, fünf und zehn Gramm der Substanz zu Beginn der Hydrolyse zugesetzt worden waren und die hierdurch erzielte Verzögerung festgestellt wurde.

a. Die saure Hydrolyse.

Die saure Hydrolyse nahm folgenden Verlauf:

1) Salzsäure:

n-HCl	hatte	10 g	Blösse	in	einer	Stunde	vollständig	hydrolysiert.
n/10-HCl	„	10 g	„	„	sieben	Stunden	„	„
n/100-HCl	„	10 g	„	„	26	„	nicht	„
n/100-HCl	„	2 g	„	„	44	„	„ ganz	„
n/100-HCl	„	1 g	„	„	44	„	vollständig	„

2) Salpetersäure:

n-HNO_3	hatte	10 g	Blösse	in	80	Minuten	vollständig	hydrolysiert.
n/10-HNO_3	„	10 g	„	„	17	Stunden	„	„
n/100-HNO_3	„	1 g	„	„	27	„	nicht	„
n/20-HNO_3	„	1 g	„	„	15	„	hydrolysiert.	

3) Schwefelsäure:

n-H_2SO_4	hatte	10 g	Blösse	in	220	Minuten	vollständig	hydrolysiert.
n/10-H_2SO_4	„	10 g	„	„	34	Stunden	nicht	„
n/10-H_2SO_4	„	2 g	„	„	15	„		„
n/100-H_2SO_4	„	1 g	„	„	24	„	nicht	„
n/20-H_2SO_4	„	1 g	„	„	30	„	„	„
7n/100-H_2SO_4	„	1 g	„	„	25	„		„

4) Metaphosphorsäure:

n-H_3PO_4	hatte	5 g	Blösse	in	14	Stunden	vollständig	hydrolysiert.
n-H_3PO_4	„	7 g	„	„	20	„	„	„
n/10-H_3PO_4	„	1 g	„	„	30	„	nicht	„

5) Borsäure:

n/2-H_3BO_3 hatte 1 g Blösse in 36 Stunden nicht hydrolysiert.

6) Ameisensäure:

n-HCOOH	hatte	10 g	Blösse	in	36	Stunden	nicht	hydrolysiert.
n-HCOOH	„	5 g	„	„	40	„	„	„
n-HCOOH	„	1 g	„	„	46	„	„	„
2n-HCOOH	„	1 g	„	„	33	„	„	„

7) Oxalsaure:

n-$C_2H_2O_4$	hatte	10 g	Blösse	in	8	Stunden	vollständig	hydrolysiert.
n/10-$C_2H_2O_4$	„	2 g	„	„	36	„	nicht	„

8) Milchsäure:

n-C_2H_5O.COOH	hatte	2 g	Blösse	in	33	Stunden	vollständig	hydrolysiert.
n-C_2H_5O.COOH	„	5 g	„	„	41	„	nicht	„

9) Buttersäure:

n-C_3H_7.COOH	hatte	5 g	Blösse	in	40	Stunden	nicht	hydrolysiert.
n-C_3H_7.COOH	„	1 g	„	„	45	„	„	„

10) Essigsäure:

n-CH_3COOH	hatte	10 g	Blösse	in	48	Stunden	nicht	hydrolysiert.
n-CH_3COOH	„	5 g	„	„	25	„	„	„
n-CH_3COOH	„	1 g	„	„	42	„	„	„
2n-CH_3COOH	„	1 g	„	„	42	„	„	„

11) Monochloressigsäure:

n-$CH_2ClCOOH$	hatte	1 g	Blösse	in	3½	Stunden	vollständig	hydrolysiert.
n-$CH_2ClCOOH$	„	10 g	„	„	28	„	„	„

12) Trichloressigsäure:

n-CCl_3COOH	*hatte*	*1 g*	*Blösse*	*in*	*5½*	*Stunden*	*vollständig*	*hydrolysiert.*
n-CCl_3COOH	„	2 g	„	„	22	„	nicht	„

13) Weinsäure:

n-$C_4H_6O_6$	*hatte*	2 g	Blösse	*in*	22	Stunden	vollständig	hydrolysiert.

14) Citronnensäure:

n-$C_6H_8O_7$	hatte	2 g	Blösse	in	32	Stunden	vollständig	hydrolysiert.
n-$C_6H_8O_7$	„	5 g	„	„	38	„	nicht	„

Zusammenfassend kann also folgendes über die Hydrolyse mit sauren Mitteln gesagt werden:

Der Verlauf der Blössen-Hydrolyse ist nicht ein physikalischer Prozess (z.B. Katalyse), bei dem die Gegenwart kleiner Säure-Mengen bereits grosse Blössen-Mengen aufschliessen; in allen Fällen erforderten grössere Blössen-Mengen auch grössere Säuren-Mengen. Es konnte z.B. mit 100 ccm n/100-HCl weder 10 g noch 2 g Blösse, sondern nur 1 g hydrolysiert werden. Die stärkste hydrolysierende Wirkung wiesen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure auf, viel schwächer wirken dagegen Weinsäure, Citronensäure und Milchsäure, sehr schwach wirkt Ameisensäure, die erst als 2n-Säure eine Hydrolyse bewirkt. Borsäure, Buttersäure und Essigsäure vermochten in den vorliegenden Versuchen überhaupt keine Hydrolyse zu erwirken; chloriert man dagegen die Essigsäure, so nimmt die Hydrolysen-Geschwindigkeit ziemlich stark zu. Eine höhere Chlorierung ermag aber nicht stärker hydrolysierend zu wirken, im Gegenteil war die Monochloressigsäure im Stande selbst 10 g Blösse schon in 28 Stunden vollständig zu hydrolsieren, während Trichloressigsäure 2 g Blösse in 22 Stunden nicht aufzuschliessen vermochte.

Bringt man also die hier untersuchten Säuren nach ihrer abnehmenden hydrolysierenden Wirkung in eine Reihe, so ergibt sich nachstehende Folge:

Salzsäure — Salpetersäure — Schwefelsäure — Oxalsäure — Phosphorsäure — Weinsäure — Citronensäure — Milchsäure — Ameisensäure — Borsäure—Buttersäure—Essigsäure.

Setzt man für diese Säuren die Prozentzahlen der Ionisation (bei 0,001 Mol im Liter), so erhält man folgende Zahlen-Reihe:

100—100—97—87—89—65—60—31—36—0,08—11,4—12,8.

Auch diese Reihe zeigt somit ein ziemlich übereinstimmendes Abfallen der Werte, wie es erstere Reihe ergab.

Bringen wir schliesslich die Mol H im Liter für diese Säuren in eine Reihe, so ersehen wir auch hier ein deutliches Sinken der Werte:

0,001—0,001—0,002—0,0009—0,0009—0,0007—0,0006—0,0003—0,0003—0,0000008—0,0001—0,0001.

Ionisation und Wasserstoff-Konzentration scheinen also für die Hydrolysen-Wirkung der verschiedenen Säuren auf Hautsubstanz allein massgebend zu sein. Bemerkenswert ist noch der Umstand, dass die Buttersäure und Essigsäure hydrolytisch ein ähnliches Verhalten wie die schwächste anorganische Säure, die Borsäure aufweist.

Diese hier gefundenen Resultate stimmen auch mit der praktischen Erfahrung der Gerberei überein, indem man bei der Verwendung von Säuren die starken Mineralsäuren auch nur dort verwendet, so sie aus technischen Gründen unersetzbar sind, dagegen überall sonst die schwachen Säuren, besonders Borsäure, Essigsäure, Buttersäure, Ameisensäure und Milchsäure benutzt.

b. Die alkalische Hydrolyse.

Als alkalisch reagierende Flüssigkeiten wurden n/10 und n/100-Lösungen folgender Stoffe angewandt: Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Strontiumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Ammoniumsulfid, Natriumsulfid, Calciumhydrosulfid, Natriumtetraborat, Natriumsilikat.

Für die n/10 und n/100-Lösungen konnten folgende Reihen mit ansteigender Hydrolysen-Dauer festgestellt werden (Vergl. Tabelle I):

Diese beiden Reihen zeigen also, dass die Stärke der Lösungen im allgemeinen von grossem Einfluss auf die Hydrolyse der Blösse ist, indem einerseits dieselben chemischen Stoffe je nach ihrer vorliegenden Konzentration in diesen Reihen verschieden zu liegen kommen, andererseits aber selbst bei dem rasch hydrolysierenden Kaliumhydroxyd eine achtfache Zeit erforderlich ist, falls die Konzentration der Lösung von n/10 auf n/100 fällt.

Die Gegenwirkung der inerten Stoffe wurde nur bei einigen Alkalien erprobt; zur Anwendung kamen Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd als n/10 und n/100-Lösungen. Von den inerten Stoffen konnten nur solche gewählt werden: die ohne chemischen Einfluss auf die Alkalien sind; es fanden Verwendung:

Natriumsulfat, Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumnitrat, neutrale Glukose und neutraler Cellulose-Extrakt (anneutralisierter Fichtenholzextrakt „Hansa"). Die Zeiten, welche die Hydrolysen durch diese Zusätze brauchten, zeigen folgende zwei Tabellen (Vergl. Tabelle II u. III).

Vergleicht man die verschiedene Dauer der Hydrolyse, wie sie durch die inerten Stoffe beeinflusst wurde, so erkennt man in allen Fällen eine deutliche Verlängerung der Zeit; eine Ausnahme machte nur das Natriumacetat bei Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd, Ammo-

niumsulfid und Natriumsulfid in deren n/100-Lösungen, indem grössere Acetatmengen durch Abspaltung von Essigsäure beim Kochen der Lösungen die Alkalinität vernichten und die Hydrolyse in eine saure überführen.

Selbst bei dem stark hydrolysierend wirkenden Natriumhydroxyd in dessen n/10-Lösung vermögen alle inerten Stoffe die Hydrolysen-Geschwindigkeit deutlich herabzusetzen. Den grössten Einfluss übt in allen Fällen die Glukose aus, ihr am nächsten steht der Celluloseextrakt. Hiermit erklärt sich die schützende Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydrolyse der Blösse, welche in letzter Zeit auch praktische Anwendung in der Mitverwendung von Celluloseextrakt beim Äschern gefunden hat.

Die neutralen Alkaliensalze zeigen alle einen Hydrolysenschutz und kommt derselbe natürlich besonders bei der n/100-Lösung stärker zum Ausdruck.

Eine spätere Untersuchung soll sich noch mit der hydrolysenschützenden Wirkung anderer Zuckerarten und verschiedener Alkohole befassen und den Einfluss der inerten Stoffe auch bei der sauren Hydrolyse feststellen.

Tabelle I.

Zeite	n/10-Lösung von:
30 Minuten	KOH, NaOH, Na_2CO_3, $Sr(OH)_2$
eine Stunde	K_2CO_3
eine Stunde, 5 Min.	Na_4SiO_4
eine ,, 15 ,,	Na_2S
eine ,, 35 ,,	$Na_2B_4O_7$
zwei Stunden, 5 ,,	$Ba(OH)_2$
zwei ,, 40 ,,	$(NH_4)_2S$
vier ,,	$Ca(HS)_2$
vier ,, 15 ,,	$Mg(OH)_2$
sieben ,, 35 ,,	$Ca(OH)_2$
acht ,,	NH_4OH

Zeit	n/100-Lösung von:
vier Stunden	KOH
sechs ,,	$Na_2B_4O_7$
sechs ,, 30 Min.	NH_4OH
sieben ,,	Na_4SiO_4
sieb n ,, 30 ,,	NaOH, K_2CO_3, $Sr(OH)_2$
acht ,,	Na_2CO_3
vierzehn ,,	$Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
neunzehn ,,	Na_2S
neunzehn ,, 20 Min.	$(NH_4)_2S$
26 ,, 30 ,,	$Ca(OH)_2$
33 ,,	$Ca(HS)_2$

Tabelle II.

n/10-Lösungen der Alkalien.

		NaOH	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$(NH_4)_2S$	Na_2S	$Na_2B_4O_7$
Neutraler Cellulose-Extrakt	1 g:	40'	2^h	2^h	$6^h15'$	$3^h35'$	$3^h40'$
	5 g:	2^h	$8^h30'$	20^h	$6^h15'$	10^h	$12^h30'$
	10 g:	23^h	$9^h30'$	$25^h30'$	6^h	12^h	$14^h30'$
Neutrale Glukose	1 g:	27^h	$11^h30'$	$16^h30'$	$8^h30'$	25^h	$22^h10'$
Na_2SO_4	1 g:	30'	$1^h30'$	35'	2^h	2^h	$2^h30'$
	5 g:	30'	2^h	50'	$3^h30'$	2^h	$2^h30'$
	10 g:	30'	3^h	55'	$3^h45'$	$2^h20'$	$4^h30'$
$NaC_2H_3O_2$	1 g:	30'	$1^h25'$	45'	$3^h20'$	$1^h30'$	$2^h30'$
	5 g:	55'	$2^h15'$	1^h	$3^h30'$	$1^h50'$	$2^h30'$
	10 g:	1^h	3^h	2^h	$3^h40'$	$2^h10'$	$2^h40'$
NaCl	1 g:	30'	$1^h30'$	1^h	$3^h30'$	$1^h20'$	3^h
	5 g:	45'	$2^h50'$	$1^h30'$	$5^h45'$	$1^h45'$	$4^h15'$
	10 g:	1^h	$3^h30'$	3^h	7^h	4^h	$4^h20'$
$NaNO_3$	1 g:	32'	3^h	$1^h30'$	$2^h45'$	$1^h50'$	2^h
	5 g:	40'	3^h	$2^h30'$	$3^h30'$	$2^h35'$	$2^h10'$
	10 g:	1^h	5^h	$3^h45'$	$4^h45'$	$3^h50'$	3^h

Tabelle III.

n/100-Lösungen der Alkalien.

		NaOH	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$(NH_4)_2S$	Na_2S	$Na_2B_4O_7$
Neutraler Cellulose-Extrakt	1 g:	8^h	9^h	12^h	6^h	9^h	$7^h20'$
	5 g:	15^h	20^h	23^h	$18^h20'$	19^h	$9^h15'$
	10 g:	18^h	23^h	23^h	$19^h30'$	20^h	15^h
Neutrale Glukose	1 g:	16^h	13^h30	27^h	$9^h10'$	13^h	10^h
Na_2SO_4	1 g:	$3^h20'$	$3^h30'$	4^h	5^h	$3^h40'$	$3^h50'$
	5 g:	$3^h40'$	$4^h30'$	$4^h30'$	$5^h30'$	$4^h10'$	4^h
	10 g:	$3^h50'$	5^h	$>40^h$*	6^h	$4^h40'$	5^h
$NaC_2H_3O_2$	1 g:	$2^h45'$	23^h	8^h	4^h	$3^h50'$	3^h
	5 g:	3^h	17^h	3^h	$3^h40'$	$3^h40'$	$3^h30'$
	10 g:	$3^h30'$	4^h	4^h	$3^h10'$	3^h	$3^h30'$
NaCl	1 g:	$3^h30'$	$3^h45'$	4^h	5^h	$4^h20'$	4^h
	5 g:	$3^h30'$	$4^h50'$	4^h	7^h	$4^h40'$	5^h
	10 g:	4^h	$7^h30'$	5^h	8^h	5^h	6^h
$NaNO_3$	1 g:	3^h	$3^h20'$	$3^h10'$	$4^h40'$	$3^h40'$	3^h
	5 g:	$3^h10'$	4^h	$4^h30'$	$5^h20'$	4^h	3^h
	10 g:	$4^h30'$	$6^h10'$	5^h	$6^h36'$	5^h	5^h

* Ca SO_4!

Beitrag zur Chemie der Haut

II. Einfluss der Äscher- und Beiz-Methoden auf die chemische Zusammensetzung der Blössen

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. H. NAKANISHI

Die tierische Haut muss vor dem Gerben mit Alkalien behandelt („geäschert") werden, um die Epidermis mit den Haaren und die Subcutis leichter mechanisch entfernen zu können; die so erhaltene Cutis, technisch Blösse genannt, muss weiters für gewisse Zwecke *entkalkt* und von den im Äscher abgebauten *Coriin-Abkömmlingen* befreit werden und nennt man letzteren Vorgang das „Beizen". Das Entkalken geschieht mit Säuren oder mit Ammoniumchlorid, das Beizen wird mit Hilfe von Fermenten pflanzlicher oder tierischer Herkunft[1] durchgeführt; insbesondere verwendet man hierfür einen Kleien-Absud (Kleien-Beize) oder das Pankreatin vermengt mit Ammoniumsalzen (Oropon).

In der vorliegenden Arbeit wurde nun frische, einige Tage alte, zu faulen beginnende und stark verfaulte tierische Haut einerseits, mit verschiedenen Mitteln geäscherte, gebeizte und entkälkte Blösse andererseits auf ihren Gehalt an jenen Hautsubstanzen (Globulin und Albumin) untersucht, die durch eine Natriumchlorid-Lösung aus ihr extrahierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden die vorbehandelten Hautteile im Schüttelglas mit einer 10%igen NaCl-Lösung behandelt und die Filtrate mit verschiedenen Eiweiss-Reagenzien geprüft; insofern von diesen Reaktionen eine grössere oder kleinere Anzahl positiv ausfiel, konnte auf die Abwesenheit gewisser Eiweisstoffe geschlossen werden, welche also durch diese Vorbehandlung aus der Blösse (Äschern, Beizen) entfernt wurden. Folgende Eiweiss-Reaktionen kamen zur Verwendung:

1. Xanthoprotein-Reaktion (mit konz. HNO_3 und NaOH-Lösung).
2. Millonsche Reaktion (mit einer Lösung von Hg in HNO_3).

3. Biuret-Reaktion (mit $CuSO_4+NaOH$).
4. Molisch-Reaktion (mit alkoholischer α-Naphthol-Lösung).
5. Schwefel-Reaktion (mit Bleiacetat-Lösung).
6. Fehlingsche Reaktion (mit Fehlingscher Lösung).
7. Phenol-Reaktion (mit Phenol-Lösung).
8. Quecksilberchlorid-Reaktion (mit $HgCl_2$-Lösung).
9. Tannin-Reaktion (mit Grasser's Tannin-Reagenz).
10. Ferrocyankalium-Reaktion (mit Ferrocyankalium-Lösung).
11. Pikrinsäure-Reaktion (mit Pikrinsäure-Lösung).
12. Jod-Reaktion (mit KJ-J-Lösung).
13. Quecksilberjodid-Reaktion (mit $KJ\text{-}HgJ_2$-Lösung).
14. Essigsäure-Reaktion (mit verdünnter Essigsäure-Lösung).

Als Vorversuch wurde eine Gelatine-Lösung) mit genannten Reagenzien geprüft und fiel die Reaktion überall positiv aus mit Ausnahme der Xanthoprotein-, Schwefel-, Ferrocyankalium-, Fehling- und Quecksilberjodid-Reaktion.

Die Ergebnisse der anderen Untersuchungen sind in Tabelle 1–7 niedergelegt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Fäulnis die Globuline und Albumine zuerst angreift, da die Biuret-Reaktion, die Pikrinsäure- und die Essigsäure-Fällung ausbleiben, dagegen Schwefel abgespalten wurde und daher die Bleiacetat-Reaktion positiv ausfiel.

Aus Tabelle 2 ist vor allem ersichtlich, dass durch das Äschern mit $Ca(OH)_2$ folgende Reaktionen ausbleiben: Die Molisch-Reaktion und die Phenol-Fällung; durch die verschiedenen Beizmethoden wird keine unterschiedliche Wirkung erzielt, alle bringen die Xanthoprotein-, Biuret-, Pikrinsäure- und Jod-Reaktion zu verschwinden, nur die Kleienbeize belässt noch die Essigsäure-Fällung aufrecht.

Tabelle 3 zeigt, dass ein kleiner Zusatz von Ammoniumchlorid zur $Ca(OH)_2$-Äscherung eine stärkere Extraktion der Globuline und Albumine bewirkt; durch diese Behandlung bleiben die Xanthoprotein-, Biuret-, Jod- und die Essigsäure-Fällung aus.

Die verschiedenen Beizmethoden haben dagegen hier keinerlei Unterschiede in der Zusammensetzung des NaCl-Extraktes hervorgerufen.

Tabelle 4 beweist, dass eine Nacheinanderfolge einer $CaCl_2$- und NaOH-Lösung zwecks Bildung des $Ca(OH)_2$ in der Haut eine viel stärkere chemische Wirkung auf die Globuline und Albumine ausübt, als wenn gleich $Ca(OH)_2$ zur Einwirkung gekommen wäre; natürlich konnten auch hier die verschiedenen Beizmethoden keine unterschiedliche Wirkung hervorrufen. Dagegen vermag diese Methode auf das Kollagen und Elastin nicht stärker einzuwirken.

Tabelle 5 zeigt, dass die Einwirkung von $Ca(SH)_2$ neben NaOH zufolge der Reaktion:

$$Ca(OH)_2 + 2\,Na_2S + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + 4\,NaOH$$

auf die Haut eine stärkere ist, als jene des $Ca(OH)_2$; merkwürdigerweise treten hier aber positive Reaktionen auf bei der Molisch-Reaktion und der Phenol-Fällung und dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das $Ca(SH)_2$ auf dass Kollagen und Elastin derart abbauend einwirkt, dass Stoffe entstehen, die in NaCl-Lösung löslich sind.

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass $Ca(SH)_2$ allein, das hier gemäss der Reaktion.

$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,As_2S_3 = 3\,Ca(SH)_2 + 2\,As_2O_3$$

entstanden ist, eine stärkere Wirkung auf Kollagen und Elastin auszuüben im Stande ist. Es unterbleibt hier zwar die Molisch-Reaktion, dagen trat aber die Quecksilberjodid-Reaktion positiv auf. Der positive Ausfall der Phenol-Reaktion beweist dagegen, dass obige Äscherung auf jenen Stoff milder einwirkt, der durch Phenol zur Fällung gebracht wird und der in der frischen Haut ebenfalls noch vorhanden ist.

Aus Tabelle 7 ersieht man, dass reine Na_2S-Lösung noch etwas stärker auf die Globuline und Albumine einzuwirken im Stande ist, als es bei $Ca(SH)_2 + NaOH$ derfall war, indem hier die Molisch-Reaktion ausbleibt. Dagegen scheint Natriumsulfid auf das Kollagen und Elastin nicht einzuwirken, da hier keine Zunahme an positiven Reaktionen festzustellen ist.

Zusammenfassend kann also folgendes festgestellt werden:

Die verschiedenen Beizmethoden haben keinerlei Einfluss auf die Globuline und Albumine. Durch Hydrolyse der Haut (Überführung des Kollagens in Glutin) wird ein Gemenge aus Eiweisstoffen gebildet, das alle Reaktionen der frischen Haut aufweist und nur die Xanthoprotein-Reaktion nicht gibt; Schwefel konnte dagegen hier keiner nachgewiesen werden und kann dieser also nur durch die Fäulnis aus den Hauteiweiss- Substanzen abgespalten werden. Auf die Globuline und Albumine wirkt der reine $Ca(OH)_2$-Äscher am schwächsten ein, dagegen vermag ein Zusatz von Ammoniumchlorid zu diesem Äscher oder die Einwirkung von $CaCl_2$ und NaOH zwecks Bildung von $Ca(OH)_2$ in der Haut oder reines Natriumsulfid auf die Globuline und Albumine sehr stark einzuwirken. Eine etwas schwächere Einwirkung auf dieselben hat das $Ca(SH)_2$ dagegen in Gegenwart von NaOH, wie es bei der Wechselwirkung von $Ca(OH)_2$ und Na_2S entsteht. Benutzt man dagegen $Ca(SH)_2$ allein, wie es bei Anwendung von $Ca(OH)_2$ und As_2S_3 entsteht, so wirkt dieses nur auf das Kollagen und Elastin stärker ein, kommt aber sonst in seiner milden Wirkung dem reinen $Ca(OH)_2$-Äscher am nächsten.

TABELLEN.

Tabelle 1.

Reaktion No.	frische Haut	einige Tage alte Haut	zu faulen beginnende Haut	stark verfaulte Haut
1	+	+	+	+
2	−	−	−	−
3	+	+	−	−
4	+	+	+	+
5	−	−	+	+
6	−	−	−	−
7	+	+	+	+
8	−	−	−	−
9	+	+	+	+
10	−	−	−	−
11	+	+	−	−
12	+	+	+	+
13	−	−	−	−
14	+	+	−	−

Tabelle 2.

Reaktion No.	mit $Ca(OH)_2$ geäscherte und hernach			
	nicht	mit NH_4Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	+	−	−	−
2	−	−	−	−
3	+	−	−	−
4	−	−	−	−
5	−	−	−	−
6	−	−	−	−
7	−	−	−	−
8	−	−	−	−
9	+	+	+	+
10	−	−	−	−
11	+	−	−	−
12	+	−	−	−
13	−	−	−	−
14	+	−	−	+

TABELLE 3.

Reaktion No.	mit $Ca(OH)_2$+0,6% NH_4Cl geäscherte und hernach			
	nicht	mit NH_4Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 4.

Reaktion No.	Zweibad-Äscherung mit $CaCl_2$ und NaOH und hernach			
	nicht	mit NH_4Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 5.

Reaktion No.	Äscherung mit [$Ca(OH)_2 + Na_2S$] und hernach			
	nicht	mit NH_4Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	+	+	+	+
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 6.

Reaktion No.	Äscherung mit [$Ca(OH)_2 + As_2S_3$] und hernach			
	nicht	mit NH_4Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	+	+	+	+
2	—	—	—	—
3	+	+	+	+
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	+	+	+	+
13	+	+	+	+
14	+	+	+	+

Tabelle 7.

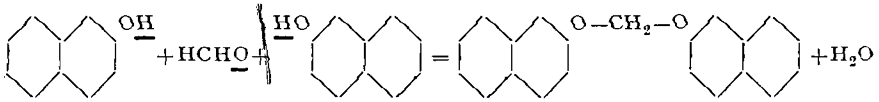
Reaktion No.	Äscherung mit Na_2S-Lösung und hernach nicht gebeizte Blösse	mit NH_4Cl gebeizte Blösse	mit Oropon gebeizte Blösse	mit Kleie gebeizte Blösse
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

Die gerbenden Eigenschaften der Methylendinaphthole

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. K. HIROSE

Weinschenk[1] hatte als erster die Wahrnehmung gemacht, dass Mischungen aus Naphtholen und Formaldehyd Blösse auszugerben im Stande sind. Bringt man diese beiden Stoffe in wässeringer Lösung zusammen, so reagieren sie unter Bildung des wasserunlöslichen Methylendinaphthols :



Ist nun in dieser Flüssigkeit Blösse zugegen oder behandelt man letztere mit Formaldehyd und dann mit einer Naphthollösung bezw. umgekehrt, so tritt die Bildung des Methylendinaphthols innerhalb der Blösse ein und wirkt dort echt gerbend. Das durch diese Gerbung erhaltene Leder hat eine rein weisse Farbe, wenn α-Naphthol benutzt worden ist; beim Lagern des α-Naphtholleders tritt dann allmählich Braunfärbung desselben ein. Benutzt man aber β-Naphthol, so erhält man ein cremefarbiges Leder, das selbst dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt nur unmerklich gelbstichiger wird.

Nach einem Verfahren der Deutsch-Kolonialen Gerb- u. Farbstoff-Gesellschaft[2] gelangt man zu ähnlichen gerbenden Wirkungen, wenn man die Blössen in getrennten Bädern erst mit Formaldehyd und dann mit Lösungen solcher aromatischer Stoffe oder deren Salze behandelt, welche bei der Kondensation mit Formaldehyd wasserlössliche Verbindungen bilden, z.B. salzsaures α-Naphthylamin, Resorcin, Phenolnatrium in neutraler oder schwach angesäuerter Lösung.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun der Verlauf der Kondensation der beiden Naphthole mit Formaldehyd in verschiedenen

---

1) DRP 184449 }
2) DRP 305516 } Vergl. GRASSER: Synthetische Gerbstoffe (Berlin 1920).

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 1, Nov., 1928.]

Lösungsmitteln näher betrachtet werden. Zu diesem Zwecke wurden je 2 g α- bezw. β-Naphthol in je 25 ccm Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton gelöst und durch 30 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler zur Kondensation gebracht. Das Kondensationsprodukt ist in Wasser unlöslich und konnte daher ohneweiters aus der Reaktionsflüssigkeit zur Abscheidung gebracht werden. Es ist aber in den anderen genannten Lösungsmitteln gut löslich und konnte daraus nur durch abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Formaldehyds am Wasserbade und durch mehrstündiges Trocknen bei 105° C im Trockenschrank für sich erhalten werden.

Die durch wässerige Kondensation erzielten wasserunlöslichen Kondensationsprodukte wurden dann in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton zur Lösung gebıacht und diese Lösungen weiter untersucht. Wurde dagegen die Kondensation in den drei anderen genannten Lösungsmitteln vorgenommen, so wurde das Kondensationsprodukt nach erfolgtem Trocknen in den gleichartigen Lösungsmitteln zur Lösung gebracht und derart weiter untersucht.

Die weitere Untersuchung aller dieser auf zwölf Arten erzielten Kondensationsprodukte wurde derart ausgeführt, dass kleine ca. 5 g schwere, mit Alkohol vollständig entwässerte Blössenstücke 3 Tage den Lösungen ausgesetzt wurden und der Gerbeffekt hernach durch Hydrolyse im kochenden Wasser unter Rückflusskühlung festgestellt wurde. Diese Hydrolyse wurde solange fortgesetzt, bis das Blössenstück mit Ausnahme der Narbenschicht hydrolysiert worden war.

In allen Fällen blieb die Narbenschicht nach mehrstündiger wässeriger Hydrolyse ziemlich unverändert zurück; sie wurde nun der weiteren Hydrolyse mit einer Lösung von 20 ccm ½n-HCl in 50 ccm Wasser unterworfen. Falls auch diese saure Hydrolyse noch keine völlige Auflösung der Narbenschicht mit sich brachten wurde sie schliesslich noch mit einer Na_2S-Lösung derart hydrolysiert, dass 10 ccm 10% ige Na_2S-Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und diese Lösung zur weiteren Hydrolyse herangezogen wurde.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit den Lösungen dieser Kondensations-Produkte derart ausgeführt, dass je 0,5 g Gelatine in Wasser drei Stunden lang gequollen lassen und nun den genannten Lösungen zwei Tage lang ausgesetzt wurden. Nach beendeter Einwirkung wurde der Gerbeffekt durch eine Schmelzpunkt-Bestimmung ermittelt. Letzteres wurde in einem gläsernen Wasserbad, versehen mit elektrischem Rührwerk und eingelassener breiter Eprouvette, in der Thermometer

und Gelatinestück sich befanden, durchgeführt. Die zur Verwendung kommende Gelatine zeigte einen Schmelzpunkt von 32½–34° C.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren folgende:

1) Kondensation von α-Naphthol in wässeriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Methylalkohol Verwendung; diese Lösung bildete eine klare, braune Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse zeigte eine braune Farbe und war mässig weich; sie wies nach neunstündiger wässeriger Hydrolyse nur mehr eine dicke Narbenschicht auf, die Flüssigkeit war schmutzig-milchig gefärbt und stark getrübt. Eine darauffolgende 13-stündige saure Hydrolyse liess diese Narbenschicht unverändert. Die endlich folgende Hydrolyse mit Natriumsulfid ergab nach 13 stündiger Wirkung eine Zerteilung der Narbenschicht in grobe Teilchen.

b) Die gegerbte Gelatine stellte eine ungleichmässig, schmutzigbraune, kaum durchsichtige Masse vor, deren Schmelzpunkt 44° betrug; stärkere Teile derselben erweichten aber selbst bei 100° nur, ohne zu schmelzen.

2) Kondensation von β-Naphthol in wässeriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Methylalkohol Verwendung. Das Kondensationsprodukt war in Methylalkohol schwerer löslich und gab eine blassgelbe Lösung mit viel ungelösten Teilen.

a) Die gegerbte Blösse war weiss mit ebensolchem Schnitt und mässig weich und sah dem alaungaren Leder ähnlich. Nach 14 stündiger wässeriger Hydrolyse blieb nur mehr eine dünne Narbenschicht, die Lösung war blassbräunlich und wenig kolloidal getrübt. Eine nachfolgende 8 stündige saure Hydrolyse liess diese Narbenschicht unverändert. Die darauffolgende Behandlung mit Natriumsulfid bewirkte bereits nach einer Stunde ein beginnendes Auflösen, nach 6 Stunden hatte sich alles zur trüben, kolloidalen Flüssigkeit gelöst.

b) Die gegerbte Gelatine bildete eine weisse, opake Masse, deren Schmelzpunkt bei 40° C lag.

3) Kondensation von α-Naphthol in wässeriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Äthylalkohol Verwendung. Das Kondensationsprodukt war in Äthylalkohol leicht löslich und gab damit eine klare, braune Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse war hellbraun mit gleichem Schnitt und

weich, die nach 17 stündiger wässeriger Hydrolyse nur mehr die Narbenschicht aufwies, an der noch voluminöse Cutisteile anhafteten; die aber ohneweiters entfernbar waren. Die nachfolgende saure Hydrolyse änderte nach 7 Stunden nichts. Die Behandlung mit Natriumsulfid hatte dagegen nach 10 Stunden eine vollständige Zerteilung in kleine Stückchen zur Folge.

b) Die gergerbte Gelatine war schmutzighellbraun, durchscheinend und betrug der Schmelzpunkt 84° C.

4) Kondensation von β-Naphthol mit Formaldehyd in wässeriger Lösung; das Kondensationsprodukt war in Äthylalkohol schwer löslich und bildete damit eine blassgelbe, teilweise getrübte Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse war hellbraun mit ebensolchem Schnitt und weich; nach 24 stündiger wässeriger Hydrolyse blieb nur mehr die Narbenschicht mit angehafteter, voluminöser Cutisschicht, die sich aber leicht abtrennen liess. Die nachfolgende 14 stündige saure Hydrolyse liess die Narbenschicht vollständig unverändert, dagegen vermochte eine zweistündige Behandlung mit Natriumsulfid eine Zerteilung in kleinste Stückchen bewirken.

b) Die gegerbte Gelatine wies milchigweisse Farbe auf und war durchscheinend, sie zeigte einen Schmelzpunkt von 38° C.

5) Kondensation von α-Naphthol mit Formaldehyd in wässeriger Lösung gibt ein Kondensationsprodukt, das in Aceton klar zur braunen Flüssigkeit löslich ist.

a) Die gegerbte Blösse war dunkelbraun, weich mit gleichgefärbtem Schnitt; die wässerige Hydrolyse hatte nach 20 Stunden nichts geändert und nur eine rötlichbraune Hydrolysenflüssigkeit ergeben. Die nachfolgende saure Hydrolyse konnte nach 12 Stunden ebenfalls nichts ändern und ergab auch nur eine trübe, braune Flüssigkeit. Erst die Behandlung mit Natriumsulfid bewirkte nach 6 Stunden eine vollständige Auflösung zur trüben, braunen Flüssigkeit.

b) Die behandelte Gelatine war äusserlich kaum verändert und zeigte einen Schmelzpunkt von 39½° C.

6) Kondensation von β-Naphthol mit Formaldehyd in wässeriger Lösung gibt ein in Aceton farblos lösliches Kondensation-Produkt.

a) Die gegerbte Blösse war schmutzigweiss, mässig weich mit gleichem Schnitt. Die nachfolgende Hydrolyse mit Wasser und Säure verlief ganz gleich wie bei Versuch 5 mit α-Naphthol, die nachfolgende Behandlung mit Schwefelnatrium ergab aber bereits nach 4 Stunden eine vollständige Auflösung zur blassbräunlichen Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war äusserlich kaum verändert und zeigte einen Schmelzpunkt von 37½°.

7) Kondensation von α-Naphthol mit Formaldehyd in Methylalkohollösung; das Kondensationsprodukt stellt eine braune, stark aufgeblähte Masse vor, die in Methylalkohol aber schwer löslich blieb.

a) Die gegerbte Blösse zeigte grünlichgelbe Farbe, ebensolchen Schnitt und war weich; ihre wässerige Hydrolyse ergab nach 15 stündigem Kochen nur mehr die Narbenschicht neben klarer Flüssigkeit. Eine 15 stündige saure Hydrolyse änderte nichts, sondern gab nur eine braune, leicht getrübte Flüssigkeit. Natriumsulfid bewirkte schliesslich nach 8½ Stunden eine vollständige Auflösung zur trüben Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine stellte eine kaffeebraune, durchsichtige und wenig spröde Masse vor, deren Schmelzpunkt bei 41° lag; starke Teile der Gelatine schmolzen aber nicht, sondern erweichten selbst bei 100° nur.

8) Kondensation von β-Naphthol mit Formaldehyd in Methylalkohollösung; das Kondensationsprodukt bildete eine dunkelbraune, feste Masse, die in Methylalkohol leicht löslich war.

a) Die gegerbte Blösse zeigte schmutzig weisse Farbe mit ebensolchem Schnitt; sie war weich und ergab ihre wässerige Hydrolyse nach 16 Stunden nur mehr die Narbenschicht neben grauer, kolloidalgetrübter Flüssigkeit. Die nachfolgende saure Hydrolyse brachte ebenfalls nach 15 Stunden keine Veränderung, dagegen löste Natriumsulfid nach 3 Stunden zur fast klaren, gelben Flüssigkeit auf.

b) Die gegerbte Gelatine war gelblichweiss, opak und spröde und zeigte einen Schmelzpunkt von 38°.

9) Kondensation von α-Naphthol mit Formaldehyd in Äthylalkohollösung; ergab eine braune Lösung und nach dem Eindampfen eine braune, stark aufgeblähte Masse, die in Äthylalkohol schwerer löslich war.

a) Die gegerbte Blösse zeigte hellbraune Farbe mit ebensolchem Schnitt und war weich. Ihre wässerige Hydrolyse gab nach 24 Stunden nur mehr die Narbenschicht neben kaffeebrauner, kolloidal-getrübter Flüssigkeit; die saure Hydrolyse veränderte nichts und gab eine rotgelbe Lösung. Natriumsulfid bewirkte nach 7 stündigem Kochen eine Auflösung in kleinsten Stückchen.

b) Die gegerbte Gelatine war äusserlich wenig verändert und nur teilweise etwas getrübt; ihr Schmelzpunkt lag bei 36°.

10) Kondensation von β-Naphthol mit Formaldehyd in Äthylalko-

hollösung ergab eine klare, farblose Lösung und nach dem Eindampfen eine dunkelbraune, feste Masse, die in Äthylalkohol leicht löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war blassbraun, ebenso der Schnitt und weich; die 24 stündige wässerige Hydrolyse brachte nur eine noch ziemlich resistente Cutisschicht, die aber von der Narbenschicht leicht abtrennbar war; die Flüssigkeit blieb klar und farblos. Die saure Hydrolyse veränderte nichts und gab aber eine schmutziggelbe, getrübte Flüssigkeit. Natriumsulfid löste aber nach 4 stündigem Kochen vollständig auf.

b) Die gegerbte Gelatine war ungleichmässig milchigweiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 35°.

11) Kondensation von α-Naphthol mit Formaldehyd in Acetonlösung ergab ein rotbraunes, sprödes, stark aufgeblähtes Kondensationsprodukt, das in Aceton leicht zur klaren, braunen Flüssigkeit löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war hell braun, weich mit ebensolchem Schnitt. Die wässerige Hydrolyse hatte nach 21 stündiger Dauer nichts geändert und nur eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit ergeben. Die nachfolgende saure Hydrolyse zeigte nach 13 Stunden keine Einwirkung und gab nur eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit. Natriumsulfid bewirkte dagegen nach 3 Stunden eine vollständige Auflösung zur braunen, trüben Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war blassbraun, nahezu unverändert und zeigte einen Schmelzpunkt von 36½°.

12) Kondensation von β-Naphthol mit Formaldehyd in Acetonlösung ergab eine schwarzbraunes, hartes, nicht aufgeblähtes Kondensationsprodukt, das in Aceton zur rotbraunen klaren Flüssigkeit löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war gelblichbraun, weich mit ebensolchem Schnitt, die nach 21 stündiger wässeriger Hydrolyse nichts änderte und nur eine gelblichbraune, kolloidal-getrübte Flüssigkeit gab. Die nachfolgende saure Hydrolyse änderte ebenfalls nach 13 Stunden nichts und ergab eine blassbraune, kolloidal-getrübte Flüssigkeit. Natriumsulfid löste aber nach 3 stündigem Kochen vollständig zur gelben, fast klaren Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war blassbraun, nahezu unverändert und zeigte einen Schmelzpunkt von 37°.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich übersichtlich in der nachfolgenden Tabelle (S. 24) übersehen. Aus dieser kann folgendes ersehen werden:

Erfolgte die Kondensation in wässeriger Lösung, so ist das α-Kondensationsprodukt in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich, das β-Kondensationsprodukt nur in Aceton. In den beiden Alkoholen gelöst, zeigen die Kondensationsprodukte nur eine gute Gerbwirkung, in Aceton gelöst aber beide eine mässige Gerbwirkung gegenüber Blösse. Erfolgte die Kondensation in Methylalkohol-, Äthylalkohol- oder Aceton-Lösung, so war jedesmal das α-Kondensationsprodukt schwerer löslich als das β-Kondensationsprodukt in Methylalkohol oder Äthylalkohol; in Aceton waren aber alle leicht löslich. Diese drei Lösungsmittel ergaben wieder Kondensationsprodukte, die gegenüber Blösse eine gute Gerbwirkung zeigten. Aceton scheint daher nicht nur ein geeignetes Mittel bei der Kondensation zu sein, es zeigt auch ein gutes Lösevermögen für die Kondensationsprodukte und die Lösungen der letzteren in Aceton eine gute Gerbwirkung.

Gelatine wurde bei allen Versuchen nur mässig gegerbt, eine Ausnahme trat nur bei α-Naphthol in wässeriger und Methylalkohol-Kondensation und beim Auflösen des Kondensationsproduktes in Methylalkohol, ferner bei wässeriger Kondensation und Auflösung des Kondensationsproduktes in Äthylalkohol ein. In allen Fällen zeigte aber die mit den α-Produkten gegerbte Gelatine einen höheren Schmelzpunkt als die mit den β-Produkten gegerbte Gelatine. Die Schmelzpunkte der Gelatine nahmen wieder in der Reihe: Wasser > Methylalkohol > Aceton > Äthylalkohol als Kondensationslösemittel ab.

Die gegerbten Blössenstücke wurden bei der wässerigen Hydrolyse allseits sehr wenig angegriffen, ebenso bei der sauren Hydrolyse, Natriumsulfid verursachte auch bei den meisten Proben nur eine Aufteilung und nur bei den β-Kondensationsprodukten in wässeriger Lösung kondensiert und in Aceton gelöst, ferner in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton kondensiert wurde bei 3–4 stüdigem Kochen mit Natriumsulfid eine vollständige Lösung bewirkt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass die α-Kondensationsprodukte alle dunkelbraun gefärbt, von den β-Kondensationsprodukten einige farblos bezw. hell gefärbte sind und auch eine solche Farbe der gegerbten Blösse erteilen.

Bei allen Versuchen konnte aber eine volle Kondensation und eine mittlere bezw. gute Gerbwirkung erzielt werden, die sich bei den Gerbversuchen mit Blösse und bei den Hydrolyse-Versuchen mit Natriumsulfid deutlich zeigte.

TABELLE

Der mit HCHO zu kondensierende Stoff:	Die Kondensa ion erfolgt in:	Eigenschaften der Kondensations-Produkte:	Verhalten zur Blösse:	Verhalten der gegerbten Blösse gegenüber Na_2S-Lösung	Schmelzpunkt der behandelten Gelatine: °C
α-Naphthol	wässeriger Lösung	braune Masse, in Methylalkohol leicht löslich	mässige Gerbwirkung (spröder Narben, d. braun)	nach 13 ständig. Kochen Aufteilung	44°—>100°
β-Naphthol	,, ,,	gelbe Masse, in Methylalkohol schwer löslich	mässige Gerbwirkung (hartes, weisses Leder)	nach 6 ständig. Kochen trübe Lösung	40°
α-Naphthol	,, ,,	braune Masse, in Äthylalkohol leicht löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 10 Stunden auf	84°
β-Naphthol	,, ,,	weisse Masse, in Äthylalkohol schwer zur farbl. Lösg. löslich	gute Gerbwirkung (etwas härter, blassbraun)	teilt nach 2 Stunden auf	38°
α-Naphthol	,, ,,	braune Masse, in Aceton leicht löslich	mässige Gerbwirkung (spröder Narben, d. braun)	teilt nach 6 Stunden auf	39½°
β-Naphthol	,, ,,	weisse Masse, in Aceton leicht zur farblosen Lösg. löslich	mässige Gerbwirkung (hartes, weisses Leder)	löst nach 4 Stunden vollständig auf	37½°
α-Naphthol	Methylalkohol	braune Masse, in Methylalkohol schwerer löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 8½ Stunden auf	41—>100°
β-Naphthol	,,	hell braune Masse, in Methylalkohol leicht löslich	mässige Gerbwirkung (weich, schmutzigweiss)	löst nach 3 Stunden fast vollständig	38°
α-Naphthol	Äthylalkohol	braune Masse, in Äthylalkohol schwer lösl. (in Aceton leicht lösl.)	gute Gerbwirkung	teilt nach 7 Stunden auf	36°
β-Naphthol	,,	weisse Masse, beim Eindampfen braun werdend, in Äthylalkoh. leicht lösl.	gute Gerbwirkung (weich, blassbraun)	löst nach 4 Stunden vollständig	35°
α-Naphthol	Aceton	braune Masse, in Aceton leicht löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 3 Stunden vollst. auf	36½°
β-Naphthol	,,	Braune Masse, in Aceton leicht löslich	gute Gerbwirkung (weich, hell braun)	löst nach 3 Stunden vollständig auf	37°

Acc no 30576

Die Reduction der Bichromate zu basischen Chromsalzen.

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. T. NAGAHAMA.

In einer früheren Untersuchung hat der eine von uns[1] den Einfluss der Reduktionsmethoden auf die Basizität der Chromsalze, d.h. auf die Ausflockungszahl derselben bei einer Anzahl von organischen und anorganischen Reduktionsmitteln unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure untersucht uud konnten ganz verschiedene Ausflockungszahlen festgestellt werden. Bei der mit Glyzerin reduzierten Chromsäurelösung ($K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$) wurde jenes Minimum an Schwefelsäure ermittelt, welches eine Ausflockungszahl Null bei klarer Lösung aufweist; es konnten 21 ccm mol. Schwefelsäure für 50 ccm 1/5 mol. Kaliumbischromat und 5 ccm Glyzerin festgestellt werden.

Es war nun von Interesse, eine Anzahl von Reduktionsmitteln auf die Bichromatlösung einwirken zu lassen und zu untersuchen.

A) ob eine Reduktion ohne Schwefelsäure möglich ist und welcher Art das reduzierte Salz ist.

B) ob Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure die Schwefelsäure dort zu ersetzen vermögen, wo die Gegenwart einer Säure erforderlich ist.

C) wie gross das Minimum an Schwefelsäure für genannte Reduktionsmittel ist.

Als Reduktionsmittel fanden folgende Stoffe in der hier genannten Menge Verwendung:

Glukose	1,6 g
Glyzerin	5 ccm
Methylalkohol	15 ccm

1) GRASSER u. SAWAYAMA: Einfluss d. Reductionsmethoden auf die Ausflockungzahl. Journ. College of Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX, Pt. 2, S. 73.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo. Vol. XXIV, Pt. 1. Nov., 1928.]

Formaldehyd	15 ccm
Dextrin	1,6 g
Milchsäure	3 ccm
Natriumsulfit	9,2 g
Natriumthiosulfat	6,2 g
Ameisensäure	3 ccm
Tannin	2 g
Weinsäure	2 g
Natriumsulfid	5 g

Die Kaliumbichromatlösuug wurde ebenfalls als 1/5 molar $\left(\frac{294}{5}\text{ g } K_2Cr_2O_7\right)$ und die Schwefelsäurelösung als molar (98 g H_2SO_4) in einem Liter Wasser verwendet.

Versuchs=Reihen A und B.

Je 50 ccm 1/5 mol. Kaliumbischromatlösung wurden unter Rückflusskühlung mit den entsprechenden Mengen von Reduktionsmittel eine halbe Stunde lang erhitzt und nun eine Probe der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd und Äther auf Chromsäure geprüft (Blaufärbung durch Perchromsäure). Fiel diese Reaktion positiv aus (d.h. Blaufärbung), so war hiermit der Beweis erbracht, dass die Reduktion o h n e Säure nicht möglich ist. Es wurde dann die Versuchsreihe B derart fortgesetzt, dass nach und nach steigende Mengen der drei Säuren (Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure) je eine halbe Stunde lang einwirken gelassen wurden, bis die Perchromsäure-Reaktion negativ ausfiel (keine Blaufärbung). Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind in den Tabellen 1–12 verzeichnet. Aus diesen kann folgendes ersehen werden:

G l u k o s e allein reduziert nicht, erst ein Zusatz von 40 ccm mol. Salzsäure gibt eine klare Chromsalzlösung, die keine Chromsäure mehr enthält. Nimmt man an Stelle von Salzsäure aber Ameisensäure, so vermögen 60 ccm derselben noch keine volle Reduktion zu bewirken, erst 70 ccm geben eine trübe, 80 ccm eine klare, voll reduzierte Chromsalzlösung. Benutzt man schliesslich Essigsäure, so vermögen selbst 100 ccm nach fünfstündigem Kochen keine Reduktion zu erwirken.

G l y z e r i n allein angewandt, reduziert nur teilweise und sind sehr grosse Salzsäure-Mengen (250 ccm mol. HCl) erforderlich, um eine einigermassen klare Chromsalzlösung zu erhalten. Auch Ameisensäure

und Essigsäure vermögen selbst in grossen Mengen keine klare Chromsalzlösung zu ergeben.

Methylalkohol reduziert weder für sich noch in Gegenwart von Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure und vermögen die beiden letztgenannten Säuren erst in grösserem Überschuss (200 ccm) eine trübe, nur teilweise reduzierte Chromsalzlösung zu ergeben.

Formaldehyd allein angewandt, reduziert teilweise; erst ein Zusatz von 40 ccm mol. Salzsäure gibt eine chromsäurefreie, aber trübe Chromsalzlösung und bleibt diese Trübung auch bei 90 ccm Salzsäure noch bestehen. Dasselbe ist bei Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure derfall.

Dextrin allein bewirkt keine Reduktion, erst ein Zusaz von 60 ccm mol. Salzsäure gibt eine klare, vollständig reduzierte Chromsalzlösung. Nimmt man aber statt der Salzsäure Ameisensäure oder Essigsäure, so tritt auch bei Mengen von 250 ccm mol. Säure keine Reduction eine.

Milchsäure reduziert bereits ohne anderen Säurezusatz die Chromsäure ziemlich stark zur klaren Chromsalzlösung 10 ccm Salzsäure vermögen aber eine volle Reduktion zum klarlöslichen Chromsalz zu ergeben. Nimmt man an Stelle der Salzsäure aber Ameisensäure, so sind 40 ccm mol. Säure erforderlich, um eine volle Reduktion und 110 ccm mol. Säure, um eine klare Chromsalzlösung zu erhalten. Essigsäure wirkt hier dagegen gleich wie Salzsäure, indem bereits 10 ccm mol. Säure eine voll reduzierte, klare Lösung ergeben.

Natriumsulfit vermag weder allein, noch in Gegenwart von Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure selbst im grossen Überschuss der Säuren eine volle Reduktion zu erzielen.

Natriumthiosulfat reduziert für sich allein sehr gut, eine volle Reduktion tritt aber erst in Gegenwart von 10 ccm mol. Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure ein. In allen Fällen wird aber selbst bei grossem Säureüberschuss keine klare Lösung erhalten. Der unlösliche Bodensatz ist auch schwefelhältig, aber in konz. Salzsäure löslich.

Ameisensäure allein als Reduktionsmittel benutzt, reduziert teilweise und vermag auch ein Zusatz von viel Salzsäure oder Essigsäure keine volle Reduktion ergeben.

Tannin allein angewandt, reduziert nur teilweise, erst ein Zusatz von 60 ccm mol. Salzsäure gibt eine voll reduzierte, klare Chromsalzlösung. Ersetzt man aber die Salzsäure durch 10 ccm mol. Ameisen-

säure oder Essigsäure, so tritt auch volle Reduction ein, aber es vermögen selbst grosse Überschüsse keine klare Lösung zu ergeben.

Weinsäure für sich angewandt, reduziert nur teilweise, ein Zusatz von 20 ccm mol. Salzsäure gibt volle Reduktion, aber trübe Lösung, erst 40 ccm mol. Salzsäure führen alles Unlösliche ins Lösliche über. Ameisensäure an Stelle von Salzsäure vermag bereits mit 20 ccm mol. Säure eine voll reduzierte und klare Chromsalzlösung zu ergeben. Bei Essigsäure sind dagen 40 ccm mol. Säure hierfür erforderlich.

Natriumsulfid reduziert für sich allein, gibt aber eine trübe Chromsalzlösung. Setzt man Salzsäure hinzu, so vermögen selbst grosse Mengen keine vollständig klare Chromsalzlösung zu ergeben. Dasselbe ist bei Anwendung von Ameisensäure oder Essigsäure an Stelle von Salzsäure derfall.

Zusammenfassend zeigt Tabelle A das verschiedene Verhalten der untersuchten Reduktionsmittel. Es ist daraus ersichtlich, dass alle benutzten Reduktionsmittel reduzierend wirken, mit Ausnahme von Methylalkohol. Die stärkste Wirkung übt Milchsäure aus, ihr folgen Weinsäure und Glukose, schliesslich folgen Dextrin und Tannin. Vollständige Reduktionen, aber zu trüben Lösungen bewirken dagegen Glyzerin, Formaldehyd, Natriumthiosulfat und Natriumsulfid, eine nur teilweise Reduktion ergeben schliesslich Natriumsulfit und Formaldehyd.

In allen Fällen erweist sich Salzsäure als geeignetster Säurezusatz, bei Milchsäure als Reduktionsmittel vermag dieselbe Menge Essigsäure die Salzsäure und bei Weinsäure als Reduktionsmittel dieselbe Menge Ameisensäure die Salzsäure zu ersetzen. Es sind somit Milchsäure und Weinsäure als sehr brauchbare Reduktionsmittel auch dort anzusehen, wo man gerbende Chromsalze ohne anorganische Säuren herstellen will.

Versuchs-Reihe C.

Diese Reihe bezweckte die Feststellung des Minimums an Schwefelsäure, welche bei der vollen Reduction der Chromsäure zu Chromsalz notwendig ist. Als Reduktionsmittel kamen Glukose, Glyzerin, Formaldehyd, Natriumthiosulfat und Tannin zur Anwendung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die Tabellen 13–18 und kann daraus ersehen werden, dass Milchsäure bereits bei einem Zusatz von 0,8 ccm mol. Schwefelsäure, dagegen Formaldehyd (19,1), Glyzerin (21,2), Glukose (23,6), Natriumthiosulfat (27,2) und Tannin (34,4) ccm mol. Schwefelsäure erfordern. Es ist somit bei der Mitver-

wendung von Schwefelsäure wieder die Milchsäure das geeignetste Reduktionsmittel zur Erzielung klarer Chromsalzlösungen.

Für die praktische Chromgerbung werden sich also Milchsäure und Weinsäure als diejenigen Reductionsmittel erweisen, welche bei kleinsten Mengen nahezu ohne Mineralsäuren eine volle Reduktion zu klaren Chromsalzlösungen erwirken. Da aber Milchsäure als technisches Produkt bei weitem billiger ist, als Weinsäure, kommt für die Praxis überhaupt nur diese in Betracht. Dazu ist noch zu bemerken, dass die mit Milchsäure reduzierten Brühen eine sehr hohe Ausflockungs-Zahl aufweisen, was für die milde Gerbwirkung dieses Chromsalzes wieder besonders ausschlaggebend ist. Es werden also die mit Milchsäure reduzierten Chromgerbbrühen vorwiegend für die Feinlederfabrikation in Betracht kommen.

TABELLE A

Reduktion-Mittel	gibt Reduktion		reduziert nicht
	allein	mit *X* ccm. mol. Säure	
Glukose	o	40 ccm mol. HCl, 80 ccm mol. Ameisens. } vollst. zur klaren Lösung	mit 100 ccm mol. Essigs.
Glyzerin	teilweise	250 ccm mol. HCl. } vollst. zur; 250 ccm mol. Ameis., 250 ccm mol. Essigs. } nicht ganz klaren Lösung	
Methylalkohol	o	200 ccm mol. Ameisens. 200 ccm mol. Essigs.	mit 200 ccm mol. HCl
Formaldehyd	teilweise	40 ccm mol. HCl, 40 ccm mol. Ameis., 40 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	
Dextrin	o	60 ccm mol. HCl vollst. zur klaren Lösung	mit 250 ccm mol. Ameisens. mit 250 ccm mol. Essigsäure
Milchsäure	teilweise	10 ccm mol. HCl, 10 ccm mol. Essigs. } vollst. zur klaren Lösung 40 ccm mol. Ameis. vollst. zur trüben Lösung 110 ccm mol. Ameis. vollst. zur klaren Lösung	
Natriumsulfit	teilweise	250 ccm mol. HCl, 250 ccm mol. Ameis., 250 ccm mol. Essigs. } teilweise zur klaren Lösung	
Natrium-thiosulfat	grossenteil	10 ccm mol. HCl, 10 ccm mol. Ameis., 10 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung 250 ccm mol. HCl, 250 ccm mol. Ameis., 250 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	
Ameisensäure	teilweise	250 ccm mol. HCl, 250 ccm mol. Essigs. } teilweise zur klaren Lösung	
Tannin	teilweise	60 ccm mol. HCl vollst. z. klaren Lösung 10–250 ccm mol. Ameis., 10–250 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	
Weinsäure	teilweise	20 ccm mol. HCl vollst. zur trüben Lösung 40 ccm mol. HCl vollst. zur trüben Lösung 20 ccm mol. Ameis. vollst. zur klaren Lösung 40 ccm mol. Essigs. vollst. zur klaren Lösung	
Natriumsulfid	vollständig	10–250 ccm mol. HCl, 10–250 ccm mol. Ameis., 10–250 ccm mol. Essigs. } vollst. zur trüben Lösung	

TABELLE 1.

GLUKOSE

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 ,,	—
3	30 HCl	90 ,,	—
4	40 HCl	120 ,,	— (klare Lösung)
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 ,,	+
7	60 ,,	180 ,,	+
8	70 ,,	210 ,,	— (trübe Lösung)
9	80 ,,	240 ,,	— (klare Lösung)
10	0	30 Minuten	+
11	20 Essigs.	60 ,,	+
12	100 ,,	300 ,,	+

TABELLE 2.

GLYCERIN

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+ (trübe Lösung)
2	20 HCl	60 ,,	—
3	300 ,,	300 ,,	—
4	250 ,,	600 ,,	— (etwas unlösl. Bodensatz)
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 ,,	— (trübe Lösung)
7	50 ,,	120 ,,	— ,, ,,
8	100 ,,	300 ,,	— ,, ,,
9	250 ,,	600 ,,	— (viel unlösl. Bodensatz)
10	0	30 Minuten	+
11	20 Essigs.	60 ,,	— (trübe Lösung)
12	100 ,,	300 ,,	— ,, ,,
13	350 ,,	600 ,,	— ,, ,,

TABELLE 3.

METHYL-ALKOHOL

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 ,,	+
3	50 ,,	150 ,,	+
4	60 ,,	180 ,,	–
5	0	30 Minuten	+
6	20 Ameis.	60 ,,	+
7	100 ,,	300 ,,	+
8	200 ,,	600 ,,	+
9	0	30 Minuten	+
10	20 Essigs.	60 ,,	+
11	100 ,,	300 ,,	+
12	200 ,,	600 ,,	+

TABELLE 4.

FORMALDEHYD

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	20 HCl	60 ,,	+
3	40 ,,	90 ,,	– (trübe Lösung)
4	90 ,,	300 ,,	– (unlösl. Bodens.)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 ,,	– (trübe Lösung)
7	40 ,,	120 ,,	– ,, ,,
8	250 ,,	240 ,,	– ,, ,,
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 ,,	– (trübe Lösnng)
11	40 ,,	120 ,,	– ,, ,,
12	250 ,,	240 ,,	– (viel unlösl. Bodens.)

TABELLE 5.

DEXTRIN

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	+
3	40 „	120 „	+
4	60 „	150 „	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 „	+
7	250 „	240 „	+
8	0	30 Minuten	+
9	10 Essigs.	60 „	+
10	250 „	240 „	+

TABELLE 6.

MILCHSÄURE

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 „	— (klare Lösung)
3	0	30 Minuten	+
4	10 Ameis.	60 „	—
5	40 „	120 „	— (etwas trübe)
6	100 „	180 „	— (klare Lösung)
7	0	30 Minuten	+
8	10 Essigs.	60 „	— (klare Lösung)

TABELLE 7.

NATRIUMSULFIT

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 ,,	+
3	100 ,,	180 ,,	+
4	250 ,,	240 ,,	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 ,,	+
7	100 ,,	150 ,,	+
8	250 ,,	240 ,,	+
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 ,,	+
11	100 ,,	150 ,,	+
12	250 ,,	240 ,,	+

TABELLE 8.

NATRIUMTHIOSULFAT

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 ,,	— (trübe Lösung)
3	100 ,,	150 ,,	—
4	250 ,,	240 ,,	— (viel unlösl. Bodens.)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 ,,	— (trübe Lösung)
7	100 ,,	150 ,,	—
8	250 ,,	240 ,,	—
9	0	30 Minuten	+
10	10 Essigs.	60 ,,	— (trübe Lösung)
11	100 ,,	150 ,,	—
12	250 ,,	240 ,,	— (viel unlösl. Bodens.)

TABELLE 9.

AMEISENSÄURE

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 ,,	+
3	100 ,,	150 ,,	+
4	250 ,,	240 ,,	+
5	0	30 Minuten	+
6	10 Essigs.	60 ,,	+
7	100 ,,	150 ,,	+
8	250 ,,	240 ,,	+

TABELLE 10.

TANNIN

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 ,,	— (trübe Lösung)
3	60 ,,	150 ,,	— (klare Lösung)
4	0	30 Minuten	+
5	10 Ameis.	60 ,,	— (trübe Lösung)
6	100 ,,	180 ,,	—
7	250 ,,	240 ,,	— (trübe Lösung)
8	0	30 Minuten	+
9	10 Essigs.	60 ,,	— (trübe Lösung)
10	100 ,,	180 ,,	—
11	240 ,,	240 ,,	— (trübe Lösung)

TABELLE 11.

WEINSÄURE

No.	Zusatz ccm molare Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	+
2	10 HCl	60 ,,	+
3	20 ,,	90 ,,	— (trübe Lösung)
4	40 ,,	120 ,,	— (klare Lösung)
5	0	30 Minuten	+
6	10 Ameis.	60 ,,	+
7	20 ,,	90 ,,	— (klare Lösung)
8	0	30 Minuten	+
9	20 Essigs.	90 ,,	+
10	40 ,,	120 ,,	— (klare Lösung)

TABELLE 12.

NATRIUMSULFID

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	0	30 Minuten	— (trübe Lösung)
2	10 HCl	60 „	—
3	100 „	180 „	—
4	250 „	240 „	— (trübe Lösung)
5	0	30 Minuten	— (trübe Lösuog)
6	10 Ameis.	60 „	—
7	100 „	180 „	—
8	250 „	240 „	— (trübe Lösung)
9	0	30 Minuten	— (trübe Lösung)
10	10 Essigs.	60 „	—
11	100 „	150 „	—
12	250 „	240 „	— (trübe Lösung)

TABELLE 13.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung + 1,6 g Glukose

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	24,0 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	23,0 „	30 „	+
3	23,1 „	30 „	+
4	23,5 „	30 „	+
5	23,8 „	30 „	—
6	23,7 „	30 „	—
7	23,6 „	30 „	—

TABELLE 14.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung+5 ccm Glycerin

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	30 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	20 ,,	30 ,,	+
3	24 ,,	30 ,,	—
4	23 ,,	30 ,,	—
5	22 ,,	30 ,,	—
6	21 ,,	30 ,,	+
7	21,6 ,,	30 ,,	—
8	21,5 ,,	30 ,,	—
9	21,4 ,,	30 ,,	—
10	21,3 ,,	30 ,,	—
11	21,2 ,,	30 ,,	—
12	21,1 ,,	30 ,,	+

TABELLE 15.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung+15 ccm Formaldehyd

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	20 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	19 ,,	30 ,,	+
3	19,2 ,,	30 ,,	—
4	19,1 ,,	30 ,,	—

TABELLE 16.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung+3 ccm Milchsäure

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	2 H_2SO_4	30 Minuten	—
2	1 ,,	30 ,,	—
3	0,8 ,,	30 ,,	—
4	0,7 ,,	30 ,,	+

TABELLE 17.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung+9,2 g $Na_2S_2O_3$

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	25 H_2SO_4	30 Minuten	+
2	30 "	30 "	—
3	27 "	30 "	+
4	27,1 "	30 "	+
5	26,2 "	30 "	—

TABELLE 18.

50 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$—Lösung+2 g Tannin

No.	Zusatz ccm molarer Säure	Reduktions-Zeit	Perchromsäure-Reaktion
1	20 H_2SO_4	30 Minuten	+
2	30 "	30 "	+
3	40 "	30 "	—
4	35 "	30 "	—
5	34 "	30 "	+
6	34,5 "	30 "	—
7	34,4 "	30 "	—
8	34,3 "	30 "	+

Influence of Ultra-violet Ray upon the Milking Cow

By

Kenzo Iguchi and **Kentaro Mitamura**

Introduction

Many different experiments have been tried showing what will occur when ultra-violet ray irradiates on the bodies of cows and other animals as follows, BARTLETT, J. W.[1] and HART, E. B. STEENBOCK, H. SCOTT, H. and HUMPHREY, G. C.[4] concluded that there is no particular change upon the milk production though ultra-violet ray irradiating upon the body of a cow, and further HART, E. B. and his coworkers[4] MATTICK, A. T. R. and WRIGHT, N. C.[12] reported that there was no change of CaO and P_2O_5 in the milk secreted by an irradiated cow. On the contrary BARTLETT, J. W.[1] says that CaO in the milk afforded by the cow irradiated upon one hour per day increased a little but that P_2O_5 in the milk was unchanged.

Next, what relation exists between the milk afforded by the irradiated cow and the supply of vitamin? VÖLTZ, W. KIRSCH, W. and FALKENHEIM, C.[19] CHICK, H. and ROSCOE, M. H.[2] STEENBOCK, H. HART, E. B. HOPPERT, and BLACK,[18] and LUCK,[11] proved that there was a great increase of vitamin D in the milk secreted by the irradiated cow. Also HART, E. B. STEENBOCK, H. SCOTT, H. and HUMPHREY, G. C.[4] showed that the milking cow obtains the antirachitic vitamin from her food but that human, goat, chicken and perhaps mouse can get vitamin D directly from the short length waves of sunlight. Further HART, E. B. and his coworkers[5] reported that sunlight has little effect to offset the defect of food in maintaining the calcium balance in a cow. But HENDERSON, J. M.[7] by his experiment using a milking goat, concluded that ultra-violet ray has the power to change calcium negative balance into positive but that there is no change in the milk production.

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 2, Dec. 1928.]

ORR, J. B. and his coworkers[13] examined the calcium balance by using the irradiated milking goat. They reported that the calcium balance becomes positive by the irradiation and that it is the result of an increased resorption of calcium into the intestines rather than the decreased excretion from the intestines.

HART, E. B. and his coworkers[6] also obtained just the same result. SALMON, W. D.[15] experimented with the calcium balance by using the milking goat giving cereal and wheat straw as the food. When the goat was irradiated the calcium balance became positive. LUCE, E. M.[10] proved that the milk afforded by the pasturing cow contained more antirachitic property as compared with the nonpasturing cow, and still further he proved that the milking cow needs the sunlight considered from the above standpoint.

GOLDBLATT, H. and his coworkers[3] reported that when the ultra-violet ray irradiates on the animal's food, especially in case of mouse it has the effect to increase its growth, and STEENBOCK, H. and his coworkers[16] concluded that the irradiated food not only increased the growth of mouse but also increased the bone calcifying property. STEENBOCK, H. and his coworkers[17] proved that the antirachitic property increases by the irradiation with ultra-violet ray and that the demand for the antirachitic matter of the chicken and milking goat is much greater than that of the mouse.

As shown above there have been many investigations about the irradiation of ultra-violet ray upon an animal's body and its food, but up to the present time we did not find a distinct determination about the milking cow, so we propose to investigate this problem by dividing it into three parts as follows:

I. Influence of ultra-violet ray upon the milk production of cow whose udder was irradiated.

II. Influence of ultra-violet ray upon the milk production of cow whose food was irradiated.

III. To discover the quantities of CaO and P_2O_5 in the milk afforded by the cow whose udder was irradiated.

Experiment I.

INFLUENCE OF ULTRA-VIOLET RAY UPON THE MILK PRODUCTION OF COW WHOSE UDDER WAS IRRADIATED

I. Experimental method

Feeding standard we used here is that of KELLNER's starch value. We divide it into two parts for convenience, first the maintenance food which is needed to maintain 1000 lbs. of live weight of cow secreting 10 lbs. of milk, second the food necessary for the milk production in addition to the 10 lbs. of milk produced each day. According to KELLNER, O. the cow of 1000 lbs. of live weight secreting 10 lbs. of milk needs 1.15 lbs. of digestible pure protein and 8.05 lbs. of starch value, and still further she needs 0.6 lbs. of digestible pure protein and 2.4 lbs. of starch value for producing 10 lbs. of milk only. Therefore we prepared the rations which we used for experiment, calculated accurately to satisfy this feeding standard.

We divided the total experimental periods into three, each period consisting of 15 days ; 6 days for the preparation, 9 days for the main experiment.

There were three cows for the experimental use, two of them irradiated by using a quartz mercury vapor lamp (Hanovia) upon their udders, while the other one was not treated serving the purpose of a control animal. Presumably this control cow was convenient for noting what will happen upon the milk production by change of temperature and other conditions during all the experimental periods. Two cows were irradiated on their udders during only the second period. After these cows were led into a dark room and while standing quietly, the ultra-violet ray from a quartz mercury vapor lamp was irradiated upon the hind and the two sides of their udders each 30 minutes per day keeping at the distance of 25 cm. from the source of the ultra-violet ray.

After calculating the assumed second experimental result obtained from the averages of the first and third experimental results we compared this assumed one with the true experimental result. And still further by comparing the true experimental results of the irradiated cows with those of the control cow, we endeavoured to observe in more detail the influence of the ultra-violet ray on the milk production of these cows.

The live weights of the experimental cows were obtained by weighing on the settled large balance and the weight of milk by weighing on the milk spring balance scale. The fat percentage of the milk was determined by using the method of BABCOCK's fat test.

These experiments began the 19th of Jan. and ended the 3rd of Mar. 1928. During all this experimental time these cows were fed in the same barn, therefore we can say that there were not any changes of the temperature and influences of sunlight and food.

II. Cows for experimental use

All of these cows which we used for the experiments belonged to the pure Ayrshire breed and their gestation periods, the secreting milk weight and the live weights were almost the same. We took especial care of the conditions of health, appetite, and the milk secretion of the animals. One week before the beginning of the experiments all the cows were habituated to the food used during the experimental periods.

After we knew the milk secreting ability of the cows by giving enough of these foods, the authors determined the ration by means of KELLNER's feeding standard. During all of the experimental periods the cows were under the same feeding and management, and the milking was done by the same cowboy.

Now let us show some of the important history of these cows.

(TABLE 1)

Cow No.	Date of birth.	Date of gestation.	No. of gestations.	Date of mating.	Live weight.	Milk secreting weight per day.
97	Nov. 20, 1918	July 7, '27	6	Nov. 12, '27	900 lbs.	18.0 lbs.
111	Aug. 20, '21	Aug. 17, '27	3	Nov. 15, '27	900 lbs.	14.0 lbs.
114	Mar. 29, '22	Aug. 26, '27	3	Oct. 9, '27	920 lbs.	15.0 lbs.

III. Feeding and management

The amount of food necessary to maintain at 900 lbs. the cow while producing 10 lbs. of milk per day was as follows:

(TABLE 2)

Hay (timothy and orchard)	6.0 lbs.
Corn silage	40.0 lbs.
Wheat bran	3.0 lbs.
Amekasu (candy cake)	5.0 lbs.

0.5 lbs. of wheat bran was enough to produce 1.0 lbs. of milk per day and 70.0 gm of bone meal and salt were added to the concentrated food for each one of the cows. The cows drank enough water to satisfy their demands each day.

The cows which were irradiated with the ultra-violet Ray were No. 97 and No. 111 cows, the former cow was irradiated from 9:30 to 11:00 o'clock every morning during the second period and the latter cow was irradiated from 2:00 to 3:30 o'clock every afternoon.

The milking was done two times every day at 7 o'clock in the morning and at 4 o'clock in the afternoon.

IV. Experimental results

The experimental results of each cow which we obtained through all the experimental periods are as shown in the following table.

(TABLE 3)

Cow No.	No. 97			No. 111			No. 114		
Main experimental period.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Total true milk weight. (lb.)	156.4	162.1	149.3	121.7	123.0	116.9	125.9	120.3	111.5
Total assumed milk weight. (lb.)		152.9			119.3			118.7	
Total true fat weight. (lb.)	6.49	6.86	6.09	4.94	5.34	4.89	5.16	5.11	4.80
Total assumed fat weight. (lb.)		6.29			4.90			4.98	
Live weight of cow at the end of each period. (lb.)	890.0	960.0	895.0	900.0	925.0	915.0	920.0	920.0	915.0

Further let us show these experimental results as curves in order to understand them more easily by Figs. 1, 2 and 3.

And still further we will show the experimental results which we obtained each day through all the experimental periods by diagrams at the end of this thesis.

V. Discussion

Now let us observe what results appeared upon the milk production from irradiating on cow's udder by noting the experimental results shown above.

During the first main experimental period cow No. 97 produced 156.4 lbs. of milk and 6.49 lbs. of butter fat, during the second 162.1 lbs. of milk 6.86 lbs. of butter fat and during the third 149.3 lbs. of milk and 6.09 lbs. of butter fat. By observing above experimental results of cow No. 97 we recognize that the second experimental result is better than the first and third experimental results. If we assume that this cow was not irradiated in the second period we can calculate this assumed result of the second period by dividing by two the total sum of the first and third experimental results. This will show 152.9 lbs. of milk and 6.29 lbs. of butter fat. When we compare this result with the true second experimental one the latter will show an increase of 9.2 lbs. (7.2%) of milk, 0.57 lbs. (9.06%) of butter fat and 67 lbs. in the live weight.

Again the same relative results were obtained in the case of cow No. 111, namely in the true second experimental period of this cow there is shown an increase of 3.7 lbs. (3.1%) of milk and 0.42 lbs. (8.53%) of butter fat as compared with the assumed second one. On the contrary when we notice the results of cow No. 114 which was not irradiated throughout all the experimental periods there were produced 125.9 lbs. of milk and 5.16 lbs. of butter fat in the first main experimental period, 120.3 lbs. of milk and 5.11 lbs. of butter fat in the second experimental period, while in the third period she produced only 111.5 lbs. of milk and 4.80 lbs. of butter fat.

Further we can say that the assumed numbers of cow No. 114 were just the same as the true experimental numbers, and still further there was shown a tendency to decrease her milk production as her lactation period come to an end. The live weight of this cow did not change through all the experimental periods.

Next let us show the average experimental results of cows No. 97 and No. 111 taken from the experimental results shown in table 3.

(TABLE 4)

Main experimental period.			I.	II.		III.
				true	assumed	
Total milk weight,			139.1 lbs.	142.6 lbs.	136.1 lbs.	133.1 lbs.
Total butter fat weight.			5.72	6.10	5.61	5.49
Live weight at the end of experimental period.			895.0	943.0	900.0	905.0
Comparing the *true result of* the second experimental period with *the* assumed one.	Amount of increase and decrease.	Milk weight		6.5 (+)		
		fat weight		0.49 (+)		
		body weight		43.0 (+)		
	% of increase and decrease.	milk weight		4.77 (+)		
		fat weight		8.73 (+)		
		bod weight		4.77 (+)		

By observing above table the authors recognize that the average experimental result of two cows No. 97 and No. 111 at the second period is better than the assumed average result, and that there is an increase of 6.5 lbs. (4.77%) of milk, 0.49 lbs. (8.73%) of butter fat and 43 lbs. (4.77%) of body weight. These facts clearly show us that the irradiation upon the cow's udder causes her to feel very comfortable and to stimulate the milk secreting gland cells resulting in an increase in her milk production.

VI. Conclusion

1. When the ultra-violet ray irradiates upon the cow's udder her movements become very quiet and though the cover of the quartz mercury vapor lamp is brought close to her body she does not shun it rather she seems to be more comfortable and to ruminate slowly on account of its approach.

2. When the ultra-violet ray irradiates upon the cow's udder at the distance of 25 cm. from the source of light from the back and both sides of her udder each 30 minutes per day, there are favorable influences upon the milk production, namely: it shows an increase of 4.77% of milk and 8.73% of butter fat and also that it is favorable to increase her body weight.

3. VÖLTZ, W., KIRSCH, W. and FALKENHEIM, C.[19] and many other investigators proved that the milk afforded by the cow irradiated with the quartz mercury vapor lamp contains more antirachitic property. From the above standpoint we recognize that the irradiation upon the cow's udder is significant in improving the quality of the milk.

Experiment II.

INFLUENCE OF ULTRA-VIOLET RAY UPON THE MILK PRODUCTION OF COW WHOSE FOOD WAS IRRADIATED

I. Experimental method

The experimental method which was used in this experiment is almost identical with the former one. But in this case the ultra-violet ray was irradiated on the cow's food instead of upon her udder, therefore there are some differences from the former experiment. The cows used here are the same ones used in the former experiment, and moreover the experimental results of the former third period are adapted to those of the first experimental period of this experiment.

In the second experimental period the ultra-violet ray was irradiated on the food which was given to cows No. 111 and No. 114. In the third experimental period the concentrated food and corn silage of the cow No. 97 was irradiated by the quartz mercury vapor lamp.

Thus, the assumed second experimental result for two cows No. 111 and No. 114 will be obtained by dividing the sum of the first and third experimental results. And by comparing this result with the true second experimental one we can recognize what influences appeared upon the milk production by the irradiation upon the cow's food. On the other hand, cow No. 97 served as a control animal for the irradiated cows during the first and second experimental period, but in the third experimental period the ultra-violet ray was irradiated on her food, so the assumed third experimental result will be obtained

by calculating from the first and second experimental results, also by comparing this result with the third true experimental one of this cow we can see the influence of ultra-violet ray upon the milk production of this cow.

Ultra-violet ray was irradiated upon the cow's food keeping at the distance of 60 cm. from the source of the light one and half hours per day. During the period of irradiation the contents of the food were stirred two times in order that they might receive the ray universally into the food.

Total experimental period was forty-five days from 18th of Feb. to 2nd of Apr. 1928.

The feeding and management of these cows were just the same as in the former experiment.

II. Experimental results

The experimental results of each cow which were obtained through all the experimental periods are as shown in the following table.

(TABLE 5)

Cow No.	No. 97			No. 111			No. 114		
Main experimental period.	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Total true milk weight. (lb.)	149.3	125.7	131.1	116,9	115.1	107.7	111.5	110.2	101,7
Total assumed milk weight. (lb.)			102.1		112.3			106.6	
Total true fat weight. (lb.)	6.09	5.39	5.43	4.89	4.87	4.56	4.80	4.84	4.37
Total assumed fat weight. (lb.)			4.69		4.73			4.59	
Live weight of cow at the end of each experimental period. (lb.)	895.0	610.0	940.0	915.0	920.0	930.0	915.0	925.0	945.0

Further let us show these experimental results as curves in order to understand them more easily in Figs. 1, 2 and 3.

And still further the authors will show the experimental results obtained each day through all the experimental periods in diagrams at the end of this thesis.

III. Discussion

Now let us observe what results appeared in the milk production of a cow by the irradiation on her food by noting the experimental results which are shown in table 5. We found that cow No. 111 produced 116.9 lbs. of milk and 4.89 lbs. of butter fat during the first main experimental period of 9 days, but by the irradiating on her food in the second experimental period she produced 115.1 lbs. of milk and 4.87 lbs. of butter fat, and in the third experimental period during which her food was not treated, she produced 107.7 lbs. of milk and 4.56 lbs. of butter fat. There is an increase of 2.8 lbs. (2.5%) of milk and 0.14 lbs. (2.9%) of butter fat shown by comparing the true second experimental result with the assumed one of 112.3 lbs. of milk and 4.73 lbs. of butter fat.

From cow No. 114 we obtained just the same relative experimental results as from cow No. 111, namely there was an increase of 3.6 lbs. (3.4%) of milk and 0.25 lbs. (5.4%) of butter fat.

Next there will be obtained the average experimental results of cows No. 111 and No. 114 by calculating the experimental results shown in table 5.

(Table 6)

<table>
<tr><td colspan="3" rowspan="2">Main experimental period.</td><td rowspan="2">I.</td><td colspan="2">II.</td><td rowspan="2">III.</td></tr>
<tr><td>true</td><td>assumed</td></tr>
<tr><td colspan="3">Total milk weight. (lb.)</td><td>114.2</td><td>112.7</td><td>109.5</td><td>104.7</td></tr>
<tr><td colspan="3">Total fat weight. (lb.)</td><td>4.85</td><td>4.86</td><td>4.66</td><td>4.47</td></tr>
<tr><td colspan="3">Live weight at the end of experimental period. (lb.)</td><td>915.0</td><td>923.0</td><td>927.0</td><td>938.0</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Comparing the true result of the second experimental period with the assumed one.</td><td rowspan="3">Amount of increase and decrease.</td><td>Milk weight</td><td></td><td colspan="2">3.2 (+)</td><td></td></tr>
<tr><td>Fat weight</td><td></td><td colspan="2">0.2 (+)</td><td></td></tr>
<tr><td>Body weight</td><td></td><td colspan="2">4.0 (−)</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">% of increase and decrease.</td><td>Milk weight</td><td></td><td colspan="2">2.92 (+)</td><td></td></tr>
<tr><td>Fat weight</td><td></td><td colspan="2">4.24 (+)</td><td></td></tr>
<tr><td>Body weight</td><td></td><td colspan="2">0.41 (−)</td><td></td></tr>
</table>

By observing above table, the milk production of the second true experimental period shows a little decrease as compared with that of the first experimental one, but the fat production of the second experimental period is a little more than that of the first. Therefore there is an increase of 3.2 lbs. (2.92%) of milk and 0.2 lbs. (4.24%) of butter fat in the second true main experimental period as compared with the assumed second period on account of the irradiation on the concentrated food.

On the contrary, in case of cow No. 97 the ultra-violet ray was not irradiated on her food in the first and second experimental periods and while during the second the milk production was decreased normally as compared with that of the first, yet on account of the irradiation on her concentrated food and corn silage during the third there was an increase of 29.0 lbs. (28.4%) of milk and 0.74 lbs. (15.9%) of butter fat during the 9 days of the main experimental period. Also the body weight of each experimental cow gradually increased a little, but the authors can not recognize that this fact was due to the irradiation on their food, but rather to their pregnancy. Thus clearly we have proved that the irradiation of the ultra-violet ray on cow's food is effective in increasing her milk production.

IV. Conclusion

1. When ultra-violet ray was irradiated upon the cow's food keeping at the distance of 60 cm. from the source of light for one and half hours per day while the contents of food were stirred up two times every 30 minutes, there was an increase of 2.92% of the total milk weight and 4.24% of the total butter fat weight in the average of the two cows.

2. The irradiation of ultra-violet ray not only on the concentrated food but also on corn silage was very effective in increasing the milk production of a cow. And though it was an experiment upon only one cow there was an increases of 28.4% of milk and 15.9% of butter fat.

Experiment III

TO DISCOVER THE QUANTITIES OE CaO AND P_2O_5 IN THE MILK AFFORDED BY THE COW WHOSE UDDER WAS IRRADIATED

I. Experimental method

In this experiment we used the milk which was investigated in regard to the influence of ultra-violet ray upon the milk production of cows when they were irradiated on their udders.

The milk samples of the first and last days of each main experimental period in the case of Experiment I. were taken for analysing their salt constituents. And we calculated the average experimental results of both days of each experimental period of every cow.

Then the assumed result of the second experimental period when cows were not treated by the ultra-violet ray will be obtained by dividing the sum of the first and third main experimental results by two, and by comparing these results with the true experimental results of the second period, we can recognize what changes appeared upon the constituents of the milk salts, especially CaO and P_2O_5 on account of the irradiation upon the cow's udder.

The chemical analysis of the milk salts in this experiment was carefully carried on by using the analytical method of HENRY DROOP RICHMOND(8) and OYAMA, S.(14)

II. Experimental results

The analytical results of the salt constituents in the milk of every cow in each period are as follows:

(Table 7)

	Date	Cow No.	Dry matter %	ash %	Cl %	CaO %	MgO %	P_2O_5 %	SO_3 %	Fe_2O_3 %	Na_2O %	K_2O %
First Experimental period	Jan. 25, '28	97	12.040	0.740	15.160	19.960	2.404	28.931	1.930	0.296	6.165	25.013
	,,	111	11.342	0.787	11.522	20.305	2.710	34.488	1.984	0.303	6.055	23.570
	,,	114	11.100	0.728	14.856	18.876	2.634	30.820	1.862	0.288	6.985	25.264
	Feb. 3, '28	97	12.782	0.751	15.463	20.950	2.396	30.677	1.806	0.315	6.163	23.971
	,,	111	12.430	0.780	13.037	20.046	2.494	33.956	1.965	0.320	6.205	23.776
	,,	114	11.998	0.728	16.980	19.136	2.356	31.413	1.807	0.295	6.005	23.560
Second Experimental period	Feb. 9, '28	97	11.170	0.720	15.160	19.882	2.558	30.790	2.005	0.288	6.853	24.441
	,,	111	11.995	0.745	12.734	20.117	2.764	33.554	1.993	0.290	6.176	23.535
	,,	114	11.642	0.724	14.857	18.805	2.905	31.206	2.020	0.315	6.860	23.667
	Feb. 17, '28	97	12.958	0.800	15.076	21.264	2.623	29.286	1.960	0.321	6.163	24.505
	,,	111	12.578	0.827	11.915	19.468	2.806	34.975	2.115	0.305	6.623	23.805
	,,	114	12.269	0.763	15.281	19.995	2.472	30.901	2.221	0.315	6.802	22.570
Third Experimental period	Feb. 24. '28	97	12.558	0.728	14.555	20.279	2.729	30.153	2.030	0.288	7.138	23.650
	,,	111	12.260	0.740	12.128	20.470	2.904	33.818	2.125	0.301	6.965	22.424
	,,	114	12.800	0.720	16.615	19.991	2.559	30.443	1.980	0.290	6.860	22.753
	Mar. 3, '28	97	12.860	0.785	15.160	22.030	2.839	31.323	2.130	0.288	7.388	21.050
	,,	111	13.475	0.820	12.128	21.568	3.171	34.060	2.200	0.325	6.568	22.860
	,,	114	11.014	0.750	16.069	20.565	2.889	31.009	2.113	0.296	6.893	22.538

III. Discussion

It is a well known fact that as the lactation period of the cow progresses there is an increase in the milk salts, and also Cl, CaO, MgO and Na_2O in the milk, but on the contrary K_2O in it decreases.

Now let us calculate the average experimental result of each period by dividing the sum of the analytical results of the first and last days of each experimental period by two in order to understand more easily the experimental results which are shown in Table 7. Then the assumed result of the second experimental period will be obtained by dividing the sum of the first and third main experimental

(TABLE 8)

Cow No.		97				111				114			
Main experimental period.		first	second		third	first	second		third	first	second		third
			true	assumed			true	assumed			true	assumed	
dry matter	%	12.411	12.564	12.560	12.709	11.886	12.287	12.127	12.367	11.549	11.856	11.728	11.907
ash	,,	0.746	0.760	0.752	0.757	0.784	0.786	0.782	0.780	0.728	0.743	0.732	0.735
Cl	,,	15.312	15.118	15.085	14.858	12.778	12.325	12.453	12.128	15.928	15.069	16.335	16.848
CaO	,,	20.460	20.573	20.807	21.154	20.176	19.792	20.677	21.019	19.006	19.400	19.617	20.228
MgO	,,	2.400	2.590	2.592	2.784	2.602	2.785	2.819	3.037	2.545	2.689	2.634	2.724
P_2O_5	,,	29.862	30.039	29.950	30.738	34.222	34.264	34.000	33.939	31.117	31.054	30.921	30.726
SO_3	,,	1.868	1.982	1.974	2.080	1.974	2.054	2.010	2.047	1.835	2.120	1.941	2.047
Fe_2O_3	,,	0.306	0.305	0.297	0.288	0.311	0.297	0.312	0.313	0.292	0.315	0.273	0.253
Na_2O	,,	6.164	6.508	6.712	7.260	6.130	6.299	6.448	6.767	6.415	6.831	6.666	6.877
K_2O	,,	24.492	24.473	23.266	22.040	23.673	23.670	22.907	22.142	24.412	23.118	22.554	22.696

results by two. We will further compare the assumed result of the second experimental period with the true second experimental result in the following table.

According to the table 8 there is a tendency to increase dry matter and ash in the milk of cow No. 97 a little as her lactation period progresses, CaO MgO Na_2O, and SO_3 in the milk salts increase a little, Cl Fe_2O_3 and P_2O_5 remain constant, and K_2O decreases a little in the milk salts. The authors recognize that this fact is due to the normal change in the cow whose lactation period has passed the middle stage as explained above.

Now, when we compare the true second experimental results especially CaO and P_2O_5 in the milk salts with the assumed second one there are no significant changes in them. Moreover in the milk salts of cows No. 111 and No. 114 we recognize just the same phenomena as in the case of cow No. 97. These facts are the same with the experimental results of Bartlett, J. W.(1) Hart, E. B. and his coworkers(4) and Mattick, A. T. R. and Wright, N. C.(12).

According to the experiments(7) (13) (6) (15) made upon the milking goat, CaO and P_2O_5 in the milk salts show an increase on account of the irradiation by the ultra-violet ray upon her body. But in the milking cow the authors can not acknowledge any significant changes upon the constituents of CaO and P_2O_5 in the milk salts at the irradiation upon her udder.

IV. Conclusion

The constituents of CaO and P_2O_5 in the milk of cows are scarcely changed by the irradiation upon their udders each 30 minutes per day keeping at the distance of 25 cm. from the source of ultra-violet ray from the hind and both sides of their udders.

BIBLIOGRAPHY

1. Bartlett, J. W.:—New Jersey sta. Rpt. 141. (1926).
2. Chick, H. and Roscoe, M. H.:—Biochem. J. xx, 632, (1926).
3. Goldblatt, H. and Moritz, A. R.:—J. Biol. chem lxxi, 127, (1926).
4. Hart, H. B. Steenbock, H. Scott, H. and Humphrey, G. C.:—J. Biol. chem. lxxiii, 59, (1927).
5. Hart, E. B. Steenbock, H. Elvehjem, C. A. Scott, H. and Humphrey, G. C.:—J. Biol. chem. lxvii, 371, (1926).
6. Hart, E. B. Steenbock, H. and Elvehjem, C. A.:—J. Biol. chem. lxii, 117, (1924).
7. Henderson, J. M.:—Scottish J. Agr. ix, 33, (1926).
8. Heney Droop Richmond:—Dairy Chemistry. (1920).
9. Lindsey, J. B.:—J. Agr. Research. xxxi, 771, (1925).
10. Luce, E. M.:—Biochem. J. xviii, 716, (1924).
11. Luck.:—Intern. Agrik. Wiss. Rundschau, N. F. i, 616, (1925).
12. Mattick, A. T. R, and Wright, N. C.:—Biochem. J. xix, 915, (1925).
13. Orr, J. B. Magee, H. E. and Henderson, J. M.:—Biochem. J. xix, 569, (1925).
14. Oyama, S.:—The Experimental Methods of Hygiene. 1st part. (1923) (in Japanese).
15. Salmon, W. D.:—Wisconsin sta. Bul. 373. (1925).
16. Steenbock, H. and Black, A.:—J. Biol. chem. lxi, 405, (1924).
17. Steenbock, H. Hart, E. B. Elvehjem, C. A. and Kletzien, S. W.:—J. Biol. chem. lxvi, 425. (1925).
18. Steenbock, H. Hart, E. B. Hoppert and Black:—J. Biol. chem. lxvi, 441. (1925).
19. Völtz, W. Kirsch, W. and Falkenheim, C.:—J. Landw. Jahrb. lxv, 374, (1927).

Daily experimental records of cow No. 97.

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Jan. 19	10.0	6.0	16.0	3.8	5.0	0.38	0.30	0.68	880.0
20	10.0	6.0	16.0	3.8	5.0	0.38	0.30	0.68	
21	10.8	6.2	17.0	4.0	4.8	0.43	0.30	0.73	
22	10.6	6.0	16.6	3.9	5.0	0.41	0.30	0.71	
23	10.8	6.2	17.0	3.8	5.1	0.41	0.32	0.73	
24	11.5	6.0	17.5	3.9	4.8	0.44	0.29	0.73	
25	11.0	6.0	17.0	4.0	4.7	0.44	0.28	0.72	
26	11.0	6.5	17.5	3.7	4.7	0.41	0.31	0.72	
27	10.8	6.0	16.8	3.7	5.0	0.40	0.30	0.70	
28	11.0	6.4	17.4	3.7	4.8	0.41	0.31	0.72	
29	11.4	6.5	17.9	3.6	4.8	0.41	0.31	0.72	
30	12.3	6.0	18.3	3.6	5.0	0.44	0.30	0.74	
31	11.5	6.2	17.7	3.6	5.0	0.41	0.31	0.72	
Feb. 1	11.2	6.5	17.7	3.7	5.0	0.41	0.33	0.74	
2	11.0	6.6	17.6	3.7	4.7	0.40	0.31	0.71	
3	11.0	6.0	17.0	4.0	4.9	0.44	0.30	0.74	890.0
4	10.5	6.2	16.7	4.2	5.0	0.44	0.31	0.75	
5	10.2	6.0	16.2	3.8	5.3	0.39	0.32	0.71	
6	10.9	6.5	17.4	3.9	5.2	0.43	0.34	0.77	
7	11.3	6.8	18.1	4.4	4.9	0.50	0.33	0.83	
8	11.0	6.3	17.3	4.0	4.8	0.44	0.30	0.74	
9	11.5	6.2	17.7	4.2	5.2	0.48	0.32	0.80	
10	11.2	5.8	17.0	3.9	5.1	0.44	0.30	0.74	
11	12.0	6.0	18.0	4.0	4.8	0.48	0.29	0.77	
12	11.9	6.5	18.4	4.0	4.9	0.48	0.32	0.80	
13	11.3	6.7	18.0	4.0	4.9	0.45	0.33	0.78	
14	11.7	6.7	18.4	3.8	4.9	0.44	0.33	0.77	
15	12.0	6.0	18.0	3.8	5.1	0.46	0.31	0.77	
16	10.5	5.5	16.0	4.0	5.2	0.42	0.29	0.71	
17	11.0	6.0	17.0	3.8	5.0	0.42	0.30	0.72	
18	11.0	6.7	17.7	4.0	4.8	0.44	0.32	0.76	960.0
19	11.5	6.2	17.7	3.7	4.9	0.43	0.30	0.73	
20	11.0	6.0	17.0	3.7	4.9	0.41	0.29	0.70	
21	11.2	6.5	17.7	3.6	5.0	0.40	0.33	0.73	
22	11.0	6.5	17.5	3.8	5.0	0.42	0.32	0.74	
23	10.6	6.5	17.1	3.6	3.8	0.38	0.25	0.63	
24	10.2	6.5	16.7	3.7	5.0	0.38	0.32	0.70	
25	11.0	6.0	17.0	3.7	5.0	0.40	0.30	0.70	
26	10.8	5.5	16.3	3.9	4.7	0.42	0.26	0.68	
27	11.0	5.1	16.1	3.8	5.0	0.42	0.25	0.67	

Daily experimental records of cow No. 97. (Continued).

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Feb. 28	11.0	5.5	16.5	3.6	5.0	0.40	0.28	0.68	
29	11.0	5.5	16.5	3.6	4.8	0.40	0.26	0.66	
Mar. 1	11.0	5.5	16.5	3.7	4.8	0.41	0.26	0.67	
2	11.2	5.5	16.7	3.7	4.5	0.41	0.25	0.66	
3	11.0	6.0	17.0	3.5	4.7	0.39	0.28	0.67	
4	10.5	6.0	16.5	3.7	4.8	0.39	0.29	0.68	895.0
5	10.0	5.6	15.6	4.0	5.0	0.40	0.28	0.68	
6	10.5	6.0	16.5	3.8	4.8	0.40	0.29	0.69	
7	11.0	6.0	17.0	3.7	4.7	0.40	0.28	0.68	
8	11.2	6.0	17.2	3.7	4.8	0.41	0.29	0.70	
9	10.2	5.6	15.8	3.5	4.5	0.36	0.25	0.61	
10	9.0	5.2	14.2	3.9	5.2	0.36	0.27	0.63	
11	10.0	5.3	15.3	4.0	5.0	0.40	0.26	0.66	
12	9.0	5.2	14.2	3.7	4.7	0.33	0.24	0.57	
13	9.5	5.0	14.5	4.0	5.0	0.38	0.25	0.63	
14	9.3	5.0	14.3	3.8	5.0	0.35	0.25	0.60	
15	8.5	4.5	13.0	4.1	5.2	0.35	0.23	0.58	
16	8.3	5.0	13.3	3.7	5.0	0.31	0.25	0.56	
17	8.6	4.8	13.4	4.0	4.9	0.34	0.24	0.58	
18	9.0	4.5	13.5	4.0	4.9	0.36	0.22	0.58	
19	8.5	5.0	13.5	3.9	5.1	0.33	0.25	0.58	910.0
20	9.0	5.4	14.4	3.8	4.6	0.34	0.25	0.59	
21	8.8	4.5	13.3	3.8	4.8	0.33	0.22	0.55	
22	8.7	4.4	13.1	4.0	5.0	0.35	0.22	0.57	
23	9.2	5.2	14.4	4.0	4.8	0.37	0.25	0.62	
24	9.0	5.9	14.9	3.8	4.5	0.34	0.27	0.61	
25	9.5	5.0	14.5	3.8	4.5	0.36	0.23	0.59	
26	10.0	5.2	15.2	3.8	4.6	0.38	0.24	0.62	
27	9.6	5.0	14.6	3.9	4.8	0.37	0.24	0.61	
28	9.5	5.0	14.5	3.7	4.5	0.35	0.23	0.58	
29	8.7	5.5	14.2	3.8	4.5	0.33	0.25	0.58	
30	9.0	5.5	14.5	3.8	4.6	0.34	0.25	0.59	
31	9.0	5.3	14.3	3.4	5.0	0.31	0.27	0.58	
Apr. 1	9.0	6.0	15.0	4.0	4.9	0.36	0.29	0.65	
2	8.5	5.8	14.3	3.9	5.1	0.33	0.30	0.63	940.0

Daily experimental records of cow No. 111.

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Jan. 19	8.0	4.6	12.6	3.8	5.3	0.30	0.24	0.54	905.0
20	9.0	4.3	13.3	3.9	5.2	0.35	0.22	0.57	
21	9.0	4.5	13.5	4.0	5.4	0.36	0.24	0.60	
22	8.5	4.6	13.1	3.7	5.0	0.31	0.23	0.54	
23	8.2	4.5	12.7	3.9	5.3	0.32	0.24	0.56	
24	9.0	4.6	13.6	3.8	5.1	0.34	0.23	0.57	
25	8.0	4.8	12.8	3.8	4.8	0.30	0.23	0.53	
26	8.7	5.0	13.7	3.7	4.8	0.32	0.24	0.56	
27	8.5	5.5	14.0	3 7	4.6	0.31	0.25	0.56	
28	8.5	5.0	13.5	3.6	4.7	0.31	0.24	0.55	
29	8.5	4.8	13.3	3.5	5.0	0.30	0.24	0.54	
30	9.5	4.5	14.0	3.6	5.0	0.34	0.23	0.57	
31	9.0	4.8	13.8	3.6	4.8	0.32	0.23	0.55	
Feb. 1	8.5	4.5	13.0	3.7	4.7	0.31	0.21	0.52	
2	8.6	5.0	13.6	3.8	4.8	0.31	0.24	0.55	
3	8.5	5.0	13.5	3.6	5.0	0.31	0.25	0.56	900.0
4	7.5	5.5	13.0	4.3	5.3	0.32	0.29	0.61	
5	8.0	5.5	13.5	4.3	4.7	0.34	0.26	0.60	
6	8.2	5.0	13.2	3.5	5.0	0.29	0.25	0.54	
7	8.2	5.0	13.2	3.8	4.5	0.31	0.23	0.54	
8	8.3	5.4	13.7	3.8	4.7	0.32	0.25	0.57	
9	8.7	5.0	13.7	4.1	5.2	0.36	0.26	0.62	
10	8.3	5.6	13.9	3.8	5.1	0.32	0.29	0.61	
11	8.9	4.5	13.4	3.8	5.2	0.34	0.23	0.57	
12	8.5	5.5	13.5	3.9	4.8	0.31	0.27	0.58	
13	8.0	5.5	13.5	3.9	4.8	0.31	0.27	0.58	
14	8.0	5.3	13.3	4.1	4.9	0.33	0.26	0.59	
15	8.6	5.2	13.8	4.0	5.1	0.34	0.27	0.61	
16	8.5	5.5	14.0	3.8	4.7	0.32	0.26	0.58	
17	8.5	5.2	13.7	3.8	5.1	0.31	0.27	0.58	
18	8.2	5.0	13.2	3.9	4.9	0.32	0.25	0.57	925.0
19	8.5	4.5	13.0	3.8	4.9	0.32	0.22	0.54	
20	8.5	4.2	12.7	3.8	5.0	0.32	0.21	0.53	
21	8.6	5.0	13.6	3.7	5.1	0.32	0.26	0.58	
22	8.0	4.2	12.2	3.7	5.0	0.30	0.20	0.50	
23	8.0	4.5	12.5	3.6	4.9	0.29	0.22	0.51	
24	8.0	5.0	13.0	4.0	4.8	0.32	0.24	0.56	
25	8.5	5.0	13.5	3.7	5.0	0.31	0.25	0.56	
26	8.4	5.0	13.4	3.8	4.8	0.32	0.24	0.56	
27	8.3	4.8	13.1	3.6	4.8	0.30	0.23	0.53	

Daily experimental records of cow No. 111. (Continued).

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Feb. 28	8.5	4.5	13.0	3.6	4.8	0.31	0.22	0.53	
29	8.0	4.5	12.5	3.7	5.0	0.30	0.23	0.53	
Mar. 1	7.8	4.7	12.5	3.8	4.8	0.30	0.22	0.52	
2	8.0	4.9	12.9	3.9	5.0	0.31	0.24	0.55	
3	8.1	5.0	13.1	3.6	5.0	0.29	0.25	0.54	
4	8.0	5.0	13.0	3.7	5.1	0.30	0.25	0.55	915.0
5	8.0	4.6	12.6	3.9	5.0	0.31	0.23	0.54	
6	8.0	5.0	13.0	3.8	4.9	0.30	0.25	0.55	
7	8.0	5.2	13.2	3.6	5.0	0.29	0.26	0.55	
8	8.0	5.4	13.4	4.0	4.5	0.32	0.24	0.56	
9	8.0	4.4	12.4	3.5	4.8	0.28	0.21	0.49	
10	8.0	4.2	12.2	4.0	4.9	0.32	0.18	0.50	
11	8.2	4.6	12.8	3.9	4.9	0.32	0.23	0.55	
12	8.0	4.0	12.0	3.8	5.0	0.30	0.20	0.50	
13	8.0	4.2	12.2	4.2	5.2	0.34	0.22	0.56	
14	8.4	4.2	12.6	3.8	4.5	0.32	0.19	0.51	
15	8.6	4.6	13.2	4.0	5.0	0.35	0.23	0.58	
16	8.5	5.2	13.7	3.7	4.7	0.31	0.24	0.55	
17	8.4	5.0	13.4	3.8	5.0	0.32	0.25	0.57	
18	8.0	5.0	13.0	3.6	5.3	0.29	0.26	0.55	
19	7.8	4.5	12.3	3.7	4.6	0.29	0.21	0.50	920.0
20	7.5	5.0	12.5	4.1	5.0	0.31	0.25	0.56	
21	8.0	4.0	12.0	3.6	5.2	0.29	0.21	0.50	
22	8.0	4.5	12.5	3.7	5.0	0.30	0.23	0.53	
23	7.8	4.3	12.1	4.0	4.8	0.31	0.21	0.52	
24	8.0	4.5	12.5	4.0	4.7	0.32	0.21	0.53	
25	8.0	4.6	12.6	3.8	4.6	0.30	0.21	0.51	
26	7.9	4.9	12.8	3.6	4.8	0.28	0.24	0.52	
27	7.4	4.5	11.9	4.0	5.0	0.30	0.23	0.53	
28	7.0	4.5	11.5	3.8	4.6	0.27	0.21	0.48	
29	7.0	4.5	11.5	3.9	4.8	0.27	0.22	0.49	
30	7.0	4.5	11.5	3.9	4.9	0.27	0.22	0.49	
31	7.2	4.5	11.7	3.5	5.1	0.25	0.23	0.48	
Apr. 1	7.0	5.0	12.0	3.7	4.6	0.26	0.23	0.49	
2	7.2	5.0	12.2	3.5	4.9	0.25	0.24	0.49	930.0

Daily experimental records of cow No. 114.

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Jan. 19	8.4	6.0	14.4	3.8	5.0	0.32	0.30	0.62	925.0
20	10.0	5.0	15.0	4.0	4.8	0.40	0.24	0.64	
21	8.1	5.0	13.1	3.9	5.1	0.32	0.26	0.58	
22	8.0	5.6	13.6	3.9	4.9	0.31	0.27	0.58	
23	9.0	5.0	14.0	3.9	4.6	0.35	0.23	0.58	
24	9.5	5.0	14.5	3.7	4.7	0.35	0.24	0.59	
25	9.0	4.4	13.4	3.8	4.9	0.34	0.22	0.56	
26	9.0	5.0	14.0	3.6	5.1	0.32	0.26	0.58	
27	8.0	6.0	14.0	3.7	5.0	0.30	0.30	0.60	
28	9.0	5.0	14.0	4.0	4.8	0.36	0.24	0.60	
29	8.4	5.0	13.4	3.6	5.0	0.30	0.25	0.55	
30	9.9	4.8	14.7	3.6	4.8	0.36	0.22	0.58	
31	9.0	4.8	13.8	3.6	4.8	0.32	0.23	0.55	
Feb. 1	8.8	4.9	13.7	3.7	4.8	0.33	0.24	0.57	
2	9.3	4.6	13.9	3.8	4.9	0.35	0.22	0.57	
3	9.0	4.5	13.5	3.7	4.8	0.34	0.21	0.55	920.0
4	8.5	4.2	12.7	4.1	5.2	0.35	0.22	0.57	
5	8.5	5.0	13.5	4.1	5.3	0.35	0.26	0.61	
6	8.0	5.6	13.6	3.7	4.8	0.30	0.27	0.57	
7	8.0	5.0	13.0	3.9	4.8	0.31	0.24	0.56	
8	8.0	5.0	13.0	3.6	4.5	0.29	0.23	0.52	
9	8.0	5.2	13.2	3.7	5.0	0.30	0.26	0.56	
10	8.2	5.1	13.3	3.6	5.2	0.30	0.27	0.57	
11	8.8	4.4	13.2	3.8	5.0	0.33	0.22	0.55	
12	8.2	5.5	13.7	3.8	5.0	0.31	0.27	0.58	
13	8.0	5.2	13.2	3.8	5.0	0.30	0.26	0.56	
14	7.6	5.0	12.6	4.0	5.1	0.30	0.26	0.56	
15	8.5	4.7	13.2	3.9	5.0	0.33	0.24	0.57	
16	9.2	5.0	14.2	3.7	4.9	0.34	0.25	0.59	
17	8.7	5.0	13.7	3.6	4.9	0.32	0.25	0.57	
18	7.5	5.0	12.5	3.7	4.8	0.28	0.24	0.52	920.0
19	8.5	4.5	13.0	3.6	4.8	0.31	0.22	0.53	
20	8.2	5.0	13.2	3.6	5.0	0.30	0.25	0.55	
21	7.8	5.2	13.0	4.0	4.9	0.31	0.25	0.56	
22	7.8	4.3	12.1	3.9	4.9	0.30	0.21	0.51	
23	8.0	5.0	13.0	3.8	5.1	0.30	0.25	0.55	
24	7.5	4.5	12.0	4.0	5.0	0.30	0.23	0.53	
25	8.0	5.0	13.0	3.7	5.0	0.30	0.25	0.55	
26	7.5	4.8	12.3	3.8	5.1	0.29	0.24	0.53	
27	8.0	4.5	12.5	3.7	5.1	0.30	0.23	0.53	

Daily experimental records of cow No. 114. (Continued).

Date	Milk weight (lb)			Fat %		Fat weight (lb)			Body weight (lb)
	morning	evening	total	morning	evening	morning	evening	total	
Feb. 28	7.5	4.5	12.0	4.0	5.2	0.30	0.24	0.54	
29	7.8	5.0	12.8	3.7	5.0	0.29	0.25	0.54	
Mar. 1	7.8	4.2	12.0	3.9	5.0	0.30	0.21	0.51	
2	8.4	4.5	12.9	3.8	5.0	0.32	0.23	0.55	
3	7.5	4.5	12.0	3.8	5.2	0.29	0.23	0.52	
4	7.8	5.0	12.8	3.8	5.1	0.30	0.26	0.56	915.0
5	7.5	5.0	12.5	3.9	5.1	0.29	0.26	0.55	
6	7.5	5.0	12.5	4.0	4.8	0.30	0.24	0.54	
7	8.0	4.4	12.4	3.7	5.0	0.29	0.22	0.51	
8	8.0	5.2	13.2	3.7	5.0	0.29	0.26	0.55	
9	8.0	4.2	12.2	3.5	4.6	0.28	0.17	0.45	
10	8.0	4.9	12.9	3.8	5.0	0.31	0.25	0.56	
11	8.0	4.0	12.0	4.0	5.1	0.32	0.20	0.52	
12	8.0	4.2	12.2	3.7	5.0	0.30	0.21	0.51	
13	7.5	5.0	12.5	4.0	5.0	0.30	0.25	0.55	
14	8.2	4.0	12.2	4.5	5.2	0.37	0.21	0.58	
15	7.7	4.7	12.4	3.8	5.0	0.29	0.24	0.53	
16	8.2	5.0	13.2	3.9	4.7	0.32	0.24	0.56	
17	7.3	4.0	11.3	4.2	5.0	0.31	0.20	0.51	
18	7.5	4.0	11.5	4.2	5.0	0.32	0.20	0.52	
19	7.0	4.5	11.5	4.1	4.7	0.29	0.21	0.50	925.0
20	7.0	5.7	12.7	3.9	4.7	0.28	0.27	0.55	
21	8.3	4.2	12.5	4.1	4.6	0.24	0.26	0.50	
22	8.0	5.0	13.0	3.6	4.8	0.29	0.24	0.53	
23	7.5	4.9	12.4	4.0	4.8	0.30	0.24	0.54	
24	7.5	4.6	12.1	3.8	4.6	0.29	0.21	0.50	
25	7.0	4.3	11.3	3.6	4.7	0.25	0.20	0.45	
26	7.0	4.9	11.9	3.8	4.6	0.27	0.23	0.50	
27	7.0	4.5	11.5	4.0	5.0	0.28	0.28	0.56	
28	6.8	4.5	11.3	3.8	4.6	0.26	0.21	0.47	
29	7.2	4.0	12.2	4.0	4.8	0.28	0.19	0.47	
30	6.6	4.5	11.1	4.2	5.1	0.28	0.23	0.51	
31	6.7	4.5	11.2	3.4	5.2	0.23	0.23	0.46	
Apr. 1	7.2	4.0	11.2	3.6	4.8	0.26	0.19	0.45	
2	7.0	4.0	11.0	3.4	5.2	0.24	0.21	0.45	945.0

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.

III. Mitteilung.

Über einige südjapanische Gerbstoffe.

Von

Prof. Dr. **G. Grasser.**

Die japanische Lederindustrie ist heute fast ausschliesslich auf die Verwendung importierter Gerbmaterialien angewiesen, wenn man von den spärlichen Beständen an Eichenholz auf Hokkaido und den daraus bereiteten Extrakt absieht. Die Chromgerbung benützt auch noch vielfach den hier hergestellten Chromalaun, dessen Eisengehalt aber zu manchen Störungen Anlass gibt. Dagegen nimmt die Einfuhr ausländischer Chromgerbextrakte, vorwiegend jene der deutschen Farbstoffindustrie ständig zu und dürften dank der fachmännischen Beratung, welche genannter Konzern der japan. Lederindustrie an Hand dieser modernen Gerbbehelfe gewährt, letztere hier ebenso allseitig zur Verwendung kommen, wie dies heute in allen Industriestaaten der Welt bereits derfall ist. Die synthetischen Gerbstoffe haben hier aber noch nicht jene Beachtung gefunden, die sie verdienen, doch dürfte auch darin die nächste Zeit Wandel schaffen.

Während also Hokkaido nur Eichennolz, Hondo, Shikoku und Kiushu kaum nennenswerte Mengen eines technisch verwendbaren Gerbstoffes produziert, dürfte das tropische Klima in Formosa doch eine Anzahl von Pflanzen hervorbringen, die bei entsprechend hohem Gerbstofgehalt für die heimische Lederindustrie in Betracht kommen. Von anderen, auf Hokkaido und Hondo vorkommenden Gerbstoffen, wurden bereite durch BALDERSTON[1] eine Anzahl derselben quantitativ

1) J. Am. Leath. Chem. Ass. 1921, 367.

untersucht. Von den zahlreichen durch DEKKER[1] genannten Gerbstoffen Japans kommt wohl die Mehrzahl für die Praxis nicht in Betracht, da sie fast durchwegs in nur ganz geringen Mengen auftreten; gerbereiche misches Interesse, weil sie den Klassen jener Pflanzengruppen angehören, die uns als technisch hochwertige Gerbstoffe bekannt sind, haben noch folgende auf Formosa vorkommende Gerbstoffpflanzen:

Nauclea formosana
Nauclea taiwaniana
Nauclea transversa
Nauclea truncata
Quercus formosana
Terminalia Catappa
Caesalpinia Sappan
Rhus javanica
Rhus succedanea
Acacia confusa
Acacia Farnesiana
Acacia Intsia

Da bis heute die Gerbstoffpflanzen Formosas weder untersucht worden sind noch darüber eine Kenntnis vorliegt, welche Mengen davon vorhanden sind und wie es mit deren eventuellen Ausnutzung stehen würde, wandte ich mich an den Vorstand des forstwissenschaftl. Institutes unserer Universität, Herrn Professor NIIJIMA, der sich in besonderer Liebenswürdigkeit dazu bereit erklarte, mir von jenen Gerbstoffpflanzen Muster zu besorgen, die auf Formosa in solchen Mengen vorkommen und die derart leicht gewinnbar sind, dass sie eventuell für die Praxis in Betracht kämen. Derart kam ich in den Besitz folgender pflanzlicher Gerbmaterialien:

Quercus castanopsisifolia (Frucht)
Quercus amygdalifolia Skan. (Frucht)
Quercus glandulifera (Galle)
Areca Catechu L. (Betelnuss-Frucht u. Blatt)
Castanopsis taiwaniana Hayata (Holz u. Rinde)
Castanopsis Kawakamii Hayata (Holz (Holz u. Rinde)
Acacia confusa Merr. (Rinde)
Dioscoria rhipogonoides Oliv. (Wurzelknolle)

---

1) DEKKER: Die Gerbstoffe (Berlin 1916).

Die qualitative und quantitative Untersuschung dieser Gerbmaterialien, worin mir mein Mitarbeiter Herr Assistent Dr. HIROSE zur Seite stand, ergab folgendes:

1. Quercus castanopsisifolia.

Diese gerbestoffhältige Pflanze kommt ausschliesslich auf Formosa vor und lagen von ihr die Früchte vor, welche der kleinasiatischen Valonea sehr ähnlich ist, diese aber an Grösse und geschlossener Fruchtform übertrifft. Die Eicheln sind verhältnismässig schwach entwickelt und überwiegt die Fruchtschale, was für den Gerbstoffgehalt diesser Frucht von Vorteil ist, da ja die Eicheln bekanntlich nahezu gerbstoffrei sind. Der wässerige Auszug dieser Pflanze zeigte folgendes qualitativ-chemische Verhalten:

Eisensalz	blauschwarze Fällung
Bromwasser	keine Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	Fällung
Kalkwasser	kirschrote Färbung
Natriumsulfit	kirschrote Färbung
Salpetrige Säure	leichte Rotfärbung
Schwefelsäure	Braunfärbung
Formaldehyd	keine Fällung
Vanillin	keine Färbung

Nach diesem qualitativen Verhalten liegt also ein Pyrogallol-Gerbstoff vor und stimmen die Reaktionen mit jenen der Valonea im Wesentlichen überein. Charakteristisch für die vorliegende Art ist nur die schwache Farbenreaktion mit Salpetriger Säure und Natriumsulfit, welche bei der Valonea tintenfarbig bezw. blauviolett ausfällt. Auch der Mangel an Phloroglucin ist für diese Gerbstoffpflanze auffallend; dagegen fiel hier die Kalkwasser-Reaktion stärker rot aus, als es bei den europäischen Valonea-Sorten derfall ist.

Ein Gerbversuch mit dem Auszug fiel günstig aus und ergab ein schön kastanienbraun gefärbtes Leder. Die quantitative Untersuchung der *eichelfreien* Schalen (52% der ganzen Frucht betragend) nach der Schüttelmethode ergab folgenden Durchschnittswert:

Gerbende Stoffe	25,5%
Lösl. Nichtgerbstoffe	10,1%
Wasser-Gehalt	10,5%

Diese in Massen auftretende, nicht schwierig gewinnbaren Früchte dürften somit für die japanische Lederindustrie von Bedeutung werden und kann ich ihre technische Heranziehung nur dringend empfehlen; spielen doch die Valonea-Sorten Europas eine äusserst wichtige Rolle für die dort so hochstehende, mit allen Gerbmitteln glänzend versorgten Lederfabriken und ist ihre Verwendung für die Erzeugung von Unterleder kaum zu umgehen. Auch die japanischen Lederfabriken kaufen heute grosse Mengen dieses europäischen Gerbstoffes, dessen Bezug bei dem weiten Transport hohe Spesen erfordert. Hierzu ist allerdinge zu bemerken, dass die europäische Valonea an Güte und Gerbstoffgehalt diese japanische Frucht bei weitem übertrifft (erstere enthält 35–40% gerbende Stoffe), auch fehlt der letzteren die Ellagsäure ("Blume"), wodurch die europäische Frucht so hervorragend an Wert gewinnt.

2. Quercus amygdalifolia.

Findet sich auf Hondo, Kiushu und Formosa. Die Frucht stellt kleine Eicheln mit dünner Fruchtschale vor, die der mitteleuropäischen Eichenfrucht in Form und Grösse ähnelt. Eine Trennung von Eichel und Schale käme hier nicht in Betracht, da einerseits die Schale die Eichel eng umschliesst, andererseits die Kleinheit der ganzen Frucht hindernd wäre. Es wurde daher auch für diese Untersuchung die ganze Frucht herangezogen.

Der wässerige Auszug zeigte folgendes qualitative Verhalten:

Eisensalz	grünschwarze Fällung
Bromwasser	Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	Fällung
Kalkwasser	Grünfärbung
Natriumsulfit	Grünfärbung
Salpetrige Säure	keine Reaktion
Schwefelsäure	rotbraun-kirschrot
Formaldehyd	starke Fällung
Vanillin	leichte Rotfärung

Es liegt somit ein Pyrokatechin-Gerbstoff vor, der in seinen qualitativen Reaktionen jenen der Hemlockrinde und Kastanieneichenrinde am nächsten kommt.

Der Gerbversuch ergab eine mehr dunkelbraune Färbung des Leders.

Die quantitative Untersuchung der ganzen Frucht ergab als Durchschnittswert aus mehreren Analysen:

Gerbende Stoffe	5,8%
Lösl. Nichtgerbstoffe	3,1%
Wasser-Gehalt	9,5%

Dieser quantitative Befund und die Probegerbung zeigen also, dass die vorliegende Frucht .nicht als technisches Gerbmittel in Betracht gezogen werden braucht. Der Gerbstoffgehalt des Fruchtbechers liegt jedenfalls über 10%, da es aber durch den Bau der Frucht nicht möglich ist, eine Trennung von Eichel und Fruchtbecher vorzunehmen, sinkt der Gerbstoffgehalt der ganzen Frucht derart, dass von einer praktischen Verwertung derselben nicht gesprochen werden kann.

3. Quercus glandulifera.

Von dieser aus Korea stammenden Pflanze lagen die Gallen vor; sie zeigen eine eigentümliche kugelförmige, büschelartige Gestalt, die für diese Galle ganz charakteristisch ist. Durch diese lamellenartigen Teile der Galle ist sie leicht zu zerkleinern und ebenso leicht zu extrahieren. Ihr wässeriger Auszug zeigte folgendes qualitative Vernalten:

Eisensalz	blauschwarze Fällung
Bromwasser	keine Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	Fällung
Kalkwasser	kirschrote Färbung
Natriumsulfit	kirschrote Färbung
Salpetrige Säure	leichte Rotfärbung
Schwefelsäure	Braunfärbung
Formaldehyd	heiss keine, kalt mässige Fllg.
Vanillin	keine Reaktion

Es liegt also ein Pyrogallol-Gerbstoff vor, der in seinen Reaktionen jenem gleicht, wie er in der europäischen Eichengalle vorhanden ist. Auffallend ist bei diesem Gallengerbstoff nur der Mangel an der Salpetrigsäure-Reaktion.

Die quantitative Untersuchung der Gallen ergab folgende Werte:

Gerbende Stoffe	18,4%
Lösl. Nichtgerbstoffe	9,5%
Wasser-Gehalt	9,7%

Die Probegerbung verlief zufolge des günstigen Gerbstoffgehaltes zufriedenstellend und wurde ein kastanienbraun-gefärbtes Leder erhalten. Dieses gerberische Verhalten, der ziemlich hohe Gerbstoffgehalt und die nicht schwierige Gewinnung der in grösseren Mengen vorkommenden Gallen würden auch deren Heranziehung als Gerbstoffmaterial für die japanische Lederindustrie empfehlen. Sie würden hier etwa dieselbe Rolle spielen, welche die ungarischen Knoppern für die Lederindustrie Ungarns und Österreichs heute noch inne hat. Als Gerbstoff mittlerer Güte verdient er jedenfalls beachtet zu werden, zudem Japan mit heimischen hochwertigen Gerbstoffen schlecht versorgt ist.

4. Areca Catechu L. (Betelnuss)

Von der auf Formosa reichlich vorkommenden Areca catechu lag die Frucht (Betelnuss) und das Blatt zur Untersuchung vor. Ihre wässerigen Auszüge zeigten folgendes qualitative Verhalten:

	Frucht	Blatt
Eisensalz	d. grüne Fällung	grüne Fällung
Bromwasser	Fällung	Fällung
Kupfersalfat + Ammoniak	Fällung	Fällung
Kalkwasser	schmutziggrüne Färbung	grüne Färbung
Natriumsulfit	keine Färbung	grüne Färbung
Salpetrige Säure	sattgelbe Färbung	keine Reaktion
Schwefelsäure	schmutzigbraune Färbung	hellbraune Färbung
Formaldehyd	vollständige Fällung	Fällung
Vanillin	Rotfärbung	keine Reaktion

Es liegt somit in beiden Fällen ein Pyrokatechingerbstoff vor, der ein ähnliches qualitatives Verhalten zeigt, wie jener aus Mangrove, Quebracho und Hemlockrinde. Während der Fruchtgerbstoff mit Salpetriger Säure und Vanillin reagiert, ist dies bei dem Blattgerbstoff nicht derfall; im übrigen stimmen aber die charakteristischen Reaktionen vollkommen überein.

Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werte:

	Frucht	Blatt
Gerbende Stoffe	11,4%	3,4%
Lösl. Nichtgerbstoffe	10,5%	17,1%
Wasser-Gehalt	6,9%	6,5%

Dieser Befund zeigt, dass der geringe Gerbstoffgehalt des Blattes eine Verwendung desselben als Gerbmittel ausschliessen. Der Gerbstoffgehalt der Frucht liesse diese als technisches Gerbmittel in Betracht kommen, doch scheint die verhältnismässig schwierige Extraktion dieser Frucht auch ein Hemmnis vorzustellen. Ein Gerbversuch mit den beiden Auszügen ergab eine gute Gerbwirkung und ein mittelbraun gefärbtes Leder.

5. Castanopsis taiwaniana Hayata.

Von diesem auf Formosa vorkommenden Baum lagen Holz und Rinde zur Untersuchung vor; sein japanischer Name ist *Kurigashi*.

Die qualitative Untersuchung der Auszüge zeigte folgendes:

	Holz	Rinde
Eisensalz	blauschwarze Färbung	blauschwarze Fällung
Bromwasser	keine Fällung	keine Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	Fällung	Fällung
Kalkwasser	kirschrot-bräunlich	rotbraun-kirschrot
Natriumsulfit	hell kirschrot	rotbraun
Salpetrige Säure	Braunfärbung	Braunfärbung
Schwefelsäure	Braunfärbung	Braunfärbung
Formaldehyd	Spur Fällung	starke Fällung
Vanillin	keine Reaktion	Rotfärbung

Es liegen also Gerbstoffe aus der Pyrogallol-Gruppe vor. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werte:

	Holz	Rinde
Gerbende Stoffe	2,4%	8,5%
Lösl. Nichtgerbstoffe	1,8%	2,5%
Wasser-Gehalt	6,7%	7,7%

Dieser Befund zeigt, dass das Holz als Gerbstoffmaterial nicht in Betracht kommen kann. Dagegen lässt die günstige Zusammensetzung der Rinde auf eine ähnliche Verwendbarkeit schliessen, wie dies bei den europäischen Fichten- und Eichenrinden bezw. bei den nordischen Birken- und Weidenrinden derfall ist.

Ein Gerbversuch mit dem Rindenauszug fiel ebenfalls günstig aus und ergab ein hellbraun gefärbtes Leder. Die technische Gewinnung und Verwendung der Rinde als Gcrbstoff wäre daher jedenfalls sehr in Erwägung zu ziehen.

6. Castanopsis Kawakamii Hayata.

Von diesser auf Formosa vorkommenden, hier *Okurigashi* genannten Pflanze lagen Holz und Rinde zur Untersuchung vor; ihre wässerigen Auszüge zeigten folgendes Verhalten:

	Holz	Rinde
Eisensalz	grünschwarze Färbung	grünschwarze Färbung
Bromwasser	Fällung	Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	Fällung	Fällung
Kalkwasser	schmutzig fleischfarbig	schmutziggrün
Natriumsulfit	rosafarbig	dunkel rotgelb
Salpetrige Säure	rötlichgelb	dunkel rotgelb
Schwefelsäure	dunkelbraun	bräunlich-violett
Formaldehyd	vollständige Fällung	vollständige Fällung
Vanillin	Rotfärbung	Rotfärbung

Es liegen also Pyrokatechin-Gerbstoffe vor, die ein ähnliches qualitatives Verhalten, wie der Gerbstoff der europäischen Fichtenrinde, aufweisen. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werte:

	Holz	Rinde
Gerbende Stoffe	3.1%	9,5%
Lösl. Nichtgerbstoffe	1,5%	2,4%
Wasser-Gehalt	6,9%	8,5%

Auch hier käme das Holz wegen des niedrigen Gerbstoffgehaltes nicht in Betracht, dagegen weist die Rinde genügend Gerbstoff auf, um für die technische Verwertung in Betracht zu kommen. Die Probegerbung ergab bei der Rinde ein hellbraun gefärbtes Leder, das dem fichtengaren Leder sehr ähnlich war. Es könnte somit diese Rinde hier dieselbe Rolle, wie die Fichtenrinde in den österreichischen Alpenländern spielen; ihre Verwendung muss daher empfohlen werden.

7. Acacia confusa Merr.

Von dieser auf Formosa und auf den Philippinen vorkommenden Leguminosenart, die hier *Soshiju* genant wird, lag die Rinde zur Untersuchung vor; ihr wässeriger Auszug zeigte folgendes Verhalten:

Eisensalz	grünschwarze Fällung
Bromwasser	starke Fällung
Kupfersulfat + Ammoniak	starke Fällung
Kalkwasser	fleischfarbig
Natriumsulfit	fleischfarbig
Salpetrige Säure	rotbraune Färbung
Schwefelsäure	braune Färbung
Formaldehyd	vollständ. Fllg. u. Kirschrotfb.
Vanillin	tiefrote Färbung

Es liegt ein Pyrokatechin-Gerbstoff vor, der qualitativ dem Quebrachogerbstoff sehr sehr ähnlich ist. Die quantitative Analyse der Rinde ergab folgende Werte:

Gerbende Stoffe	11,0%
Lösl. Nichtgerbstoffe	7,3%
Wasser-Gehalt	8,7%

Auch diese Rinde käme als genügend gerbstoffhältig für die technische Verwertung in Betracht; ihre Extraktion bereitet keine Schwierigkeiten und ergab die Probegerbung guten Gerbeffekt, das Leder zeigte eine rötlichbraune Farbe, so dass die Rinde vorwiegend für die Unterleder-Gerbung empfohlen werden kann.

8. Dioscorea rhipogonoides Oliv.

Die vorliegende Wurzelknolle stammte aus Formosa, wo sie kultiviert wird. Sie hat eine Länge von 30–40 cm und einen Durchmesser von 10–15 cm, sie ist sehr wasserreich und lässt sich sehr leicht, wie eine Rübe, schneiden. Man nennt sie hier *Somemonoimo*. Ihr wässeriger Auszug zeigt folgendes qualitative Verhalten:

Eisensalz	grünschwarze Fällung
Bromwasser	Fällung
Kupfersalfat + Ammoniak	keine Fällung
Kalkwasser	dunkel fleischfarbig
Natriumsulfit	kirschrote Färbung

Salpetrige Säure..................rotgelbe Färbg. (ohne HCl : blutrot)
Schwefelsäure.....................Braunfärbung
Formaldehyd ....vollständige Fällung
Vanillin ....dunkelrote Färbung

Es liegt ein Pyrokatechin-Gerbstoff vor, der mit jenem der Fichtenrinde verwandt ist. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

Gerbende Stoffe	13,7%
Lösl. Nichtgerbstoffe	4,7%
Wasser-Gehalt	54,4%

Die Probegerbung ergab ein stark rotbraun gefärbtes Leder, so dass diese Wurzel, die trotz ihres hohen Wassergehaltes einen ziemlich hohen Gerbstoffgehalt aufweist, als Unterleder-Gerbstoff in Betracht kommen könnte. Würde diese Wurzelknolle auf einen Wassergehalt von ca. 15% gebracht verden, so stiege dadurch der Gerbstoffgehalt auf etwa 26%, ein Gehalt, der für ein technisches Gerbmittel bei leichter Gewinnung desselben als sehr beachtenswert angesprochen werden muss. Seine Verarbeitung auf Extrakt an Ort und Stelle wäre aber ganz besonders zu empfehlen, da hierdurch einerseits der Trockenprozess erspart bliebe, andererseits die so leichte Zerteilbarkeit der Knolle und ihre vorzügliche Extraktionsfähigkeit wesentliche Vorteile bieten würde.

Anschliessend wurde noch die so weit verbreitete *Kaki-Frucht* einer Untersuchung unterzogen.

Die in Japan unter den Namen „Kaki" bekannte Persimone, eine Frucht der Diospyros Kaki var. domestica Mak. gehört botanisch zu den Ebenholzgewächsen (Ebenaceae). Dieser Kakibaum ist in zahlreichen Rassen bekannt, indem die Früchte in Farbe, Gestalt, Grösse und Geschmack sehr stark variiren. Hauptsächlich findet man zwei Spielarten, von denen die eine mehr runde, apfelartige, die andere etwas längliche Früchte aufweist. Diese Früchte werden 6–10 cm breit, ihr saftreiches, orangefarbiges, wohlschmeckendes Fruchtfleisch enthält 4–16 Samenfächer. Die frisch geerntete Frucht enthält ziemlich viel Gerbstoff und schmeckt sie daher stark zusammenziehend. Merkwürdigerweise kann man den Gerbstoff der Frucht ganz in unlösliche Stoffe

umsetzen, die vielleicht phlobaphenartigen Charakter aufweisen. Diese Umwandlung geht für gewöhnlich beim Liegen der Frucht vor sich; rascher gelingt dies dadurch, dass man sie in einem geschlossenen Gefäss einige Zeit (8–10 Tage) Alkoholdämpfen aussetzt. Auch durch Einlegen der Früchte in einem Kessel mit Wasser von 40°C. über Nacht, Herausnehmen und Liegenlassen an Licht und Luft geht dieser Gerbstoff-Abbau rasch vor sich*).

Um den Gerbstoff dieser Kaki qualitativ und quantitativ zu untersuchen, wurde eine Anzahl frischer, stark bitter schmeckender Früchte in kleine Stücke zerschnitten und mit lauwarmem Wasser extrahiert. Es zeigte sich hierbei, dass auch diese Extraktion mit einer raschen Gerbstoff-Abnahme zusammenhängt und war es derart schwierig, den absoluten Gehalt der Früchte an Gerbstoff zu bestimmen. Um ihn aber annähernd festzustellen, wurden 300 Gramm zerschnittene Früchte mit Alkohol behandelt, der alkoholische Extrakt am Wasserbade eingeengt und der syrupöse Rückstand in Wasser aufgenommen und nun nach erfolgtem Filtrieren wie üblich des quantitativen Gerbstoff-Bestimmung mit Hautpulver unterzogen. Es konnte so der annähernde Gehalt mit:

8,0% gerbenden Stoffen

9,5% lösl. Nichtgerbstoffen

festgestellt werden. Qualitativ verhält sich diese Gerbstofflösung folgendermassen:

Eisensalz	tiefblaue Färbung
Bromwasser	Fällung
Kalkwasser	bläulichgrüne Färbung
Natriumsulfit	rötlichgrüne Färbung
Salpetrige Säure	kirschrote Färbung
Schwefelsäure	keine Färbung
Formaldehyd	vollst. Fällung
Vanillin	violette Färbung

Es liegt somit ein Gerbstoff aus der Klasse der „gemischten Gerbstoffe" vor.

Ein Gerbversuch mit der wässerigen Gerbstofflösung verlief insofern ungünstig, als die Zersetzung der Gerbstofflösung rascher vor sich ging als die Durchgerbung der Blösse gelang. Diese wurde nur oberflächlich mit gelbgrauer Farbe angegerbt, sie blieb aber innerlich

*) H. Molisch: Im Lande der aufgehenden Sonne. Wien 1927, Seite 380.

notgar. Ein gleicher Gerbversuch, aber mit alkoholischem Kakiauszug ausgeführt, ergab ein besseres Resultat, indem nach sechstägiger Gerbedauer ein mittelbraunes, etwas flaches, mässig weiches Leder von guter Reissfestigkeit erhalten wurde.

Diese Früchte können daher nicht als technisches Gerbstoffmaterial im Grossen in Verwendung gebracht werden und muss ihre Benutzung auf das Imprägnieren der Fischernetze und von Papier beschränkt bleiben, ein Anwendungsgebiet, dessen sich die Kaki schon seit langem erfreuen; für diese Zwecke wird auch ein Kaki-Extrakt in den Handel gebracht.

Zusammenfassend kann also darauf hingewiesen werden, dass bei einer rationellen Gewinnung und Verwertung der heimischen Gerbstoffpflanzen grosse Mengen mehr oder minder wertvoller Gerbmaterialien der Lederindustrie Japans zugeführt werden können und man dadurch von so manchem überseeischen Gerbmaterial (z. B. Valonea, Mangrove) Abstand nehmen kann. Sollte sich also z. B. auf Formosa eine Gerbstoffextrakt-Industrie entwickeln, so hätte diese eine sichere und bleibende Existenz zum Wohle der japanischen Lederindustrie.

Synthese gerbender Stoffe.

I. Mitteilung: Oxybenzol-Reihe.

Von

Prof. Dr. **G. Grasser.**

Die Konstitution der natürlichen Pflanzengerbstoffe ist uns noch nahezu unbekannt und gelang es erst *Nierenstein* einerseits, E. FISCHER und seinen Schülern andererseits, den Bau einen der einfachsten Gerbstoffe, des Galläpfeltannin aufzuklären. Aus diesen Untersuchungen erkennen wir, dass es sich um Abkömmlinge der Digallussäure handelt, die nach *Nierenstein* zuckerfrei, nach E. FISCHER aber zuckerhaltig sein sollen. Im letzteren Falle nimmt man eine Pentadigalloylglukose an und bleibt es noch fraglich, ob die Gerbstoffe der anderen Gerbstoffmaterialien einen ähnlichen oder anderen Molekülbau aufweisen.

Gänzlich verschieden von dieser Klasse chemischer Verbindungen ist jene, welche durch ihre ausgesprochene Fähigkeit, tierische Haut in Leder zu verwandeln bezw. Gelatinelösung unlöslich auszufällen charakterisiert ist. Es handelt sich hierbei um Kondensationsprodukte aromatischer Sulfosäuren, welche wasserlöslich sind und durch ihre einfache Darstellungsweise grosses technisches Interesse gewonnen haben.

Währen A. v. BAEYER[1] vorwiegend wasserunlösliche Produkte darstellte und später WEINSCHENK[2] erfolgreich den Formaldehyd als Kondensationsmittel heranzog, verbesserte STIASNY[3] das letztgenannte Verfahren dadurch, dass er an Stelle der Naphthole Phenolsulfosäure heranzog und dadurch zu einem billigeren und vor allem zu einen wasserlöslischen Produkt gelang, das ausgesprochene Gerbfähigkeit

---

1) B. B. 5 (1872).
2) D. R. P. 184449.
3) D. R. P. 262558.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 3. March, 1929.]

gegenüber der tierischen Haut aufwies. Der Badischen Anilin-& Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein kam das Verdienst zu, dieses Verfahren fabrikatorisch auszubauen und brachte sie derart unter den Namen NERADOL D den ersten künstlichen Gerbstoff auf den Markt. Bald gelang es genanntem Unternehmen, weitere noch billiger darstellbare und wirksame Kunstgerbstoffe zu erzeugen und gibt es heute ausser diesen noch zahlreiche ausländische Nachahmungen des Neradols, welche sich nun alle in der Lederindustrie bestens bewähren.[1]

Bei der Syntnese gerbender Stoffe handelt es sich somit vor allem um eine Kondensation, um jenen synthetischen Vorgang, welcher bei der künstlichen Darstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln, Riechstoffen und Süsstoffen wohl die grösste Bedeutung erlangt hat und der bereits nach A. v. BAEYER[2] als eine der universellsten Synthesen bezeichnet wurde.

Das fast unübersehbare Gebiet der Kondensations-Reaktionen kann man nach KEMPF[3] dadurch in Gruppen teilen, dass man die gebräuchlichsten Kondensationsmittel in Bezug auf ihre verschiedene Wirkung zusammenfasst. Vor allem kann man die Kondensationen als solche ohne oder mit Anwendung besonderer Zusatzstoffe einteilen; die ersteren (Autokondensation) sind im allgemeinen sehr einfach, häufig genügt blosses Erhitzen. Meistens bedarf die Kondensation aber eines sog. Kondensationsmittels, d. h. eines Stoffes, der die Umsetzung erleichtert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Kondensation ist in vielen Fällen insofern sehr einfach, als die Isolierung des Kondensationsproduktes sich durch seine geringere Löslichkeit erleichtert. Gerade bei der Synthese gerbender Stoffe werden durch die Kondensation fast immer in Wasser schwer-oder unlösliche Stoffe erhalten und diese erst durch eine passende chemische Behandlung (z. B. Sulfurieren) in wasserlösliche und damit gerbende Stoffe übergeführt.

Die heute üblichen Kondensationsmittel kann man vor allem nach der Art der bei der Kondensation sich abspaltenden Stoffe in verschiedene Gruppen einteilen; unter diesen seien z. B. genannt die Abspaltung von Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Stickstoff, Schwefel, Metall, Halogenwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Alkohol. Eine

1) Vergl. Grasser: Synthetische Gerbstoffe (Berlin 1920).
2) B. B. 12,642 (1879).
3) Houben: Die Methoden d. organ. Chemie. 2. B. S. 721

der wichtigsten und besonders für die Synthese gerbender Stoffe charakteristische Gruppe von Kondensationsmitteln ist jene, welche die Kondensation unter Wasser-Abspaltung bewirkt. Diese Gruppe lässt sich nach ihrem Verhalten wieder in folgende Klassen einteilen:

1. Basen: Alkalihydroxyd, Alkalialkoholat, Alkaliamid, Bariumhydroxyd, Calciumoxyd, Ammoniak, organische Stickstoffbasen (z. B. Methylamin, Piperidin).
2. Basisch reagierende anorgan. Salze: wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumsulfit, Trinatriumphosphat.
3. Anorganische u. organ. Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure.
4. Säureanhydride u. Säurechloride: Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid, Essigsäureanhydrid.
5. Anorganische Metallsalze: Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid.

Bezüglich der Verwendung dieser Kondensationsmittel kann folgendes gesagt werden:

Die kondensierende Wirkung der *Basen* hängt von ihrer Konzentration an aktuellen Hydroxylionen ab; am stärksten wirken daher Alkalihydroxyd und Alkalialkoholat, am schwächsten Ammoniak und Pyridin. Sie alle wirken aber meist zu energisch und verharzen daher auch gerne das Reaktionsprodukt. In diesen Fällen zieht man daher die *alkalisch reagierenden Salze* vor. Von den *Säuren* finden die Mineralsäuren die häufigste Anwendung, sie haben noch den Vorzug, dass sie z. B. bei der Kondensation mancher primärer Amine die Aminogruppe durch Salzbildung vor Nebenreaktionen schützen.

Bei Verwendung von Salzsäure kann sowohl dessen wässerige oder alkoholische Lösung oder auch das Gas benutzt werden; letzteres findet meist dann Anwendung, wenn die Lösung eines festen Körpers in Alkohol oder Eisessig kondensiert werden soll. Je nach dem Verlauf der Reaktion verwendet man sonst verdünnte, konzentrierte oder rauchende Salzsäure. Bisweilen genügen schon ganz geringe Zusätze dieser Säure. Die Hauptanwendung findet die Salzsäure bei jenen Kondensationen, deren eine Reaktionskomponente ein Aldehyd (bezw. Keton) ist, während die andere Komponent z. B. Phenol, Aldehyd oder eine Carbonsäure ist. Dieses Kondensationsmittel spielt daher bei der Synthese gerbender Stoffe eine ausserordenılich wichtige Rolle.

Die Schwefelsäure ist in ihrer Wirkung der Salzsäure sehr ähnlich, sie hat von dieser den Vorzug, nicht in Äther löslich zu sein, so

gegenüber der tierischen Haut aufwies. Der Badischen Anilin-& Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein kam das Verdienst zu, dieses Verfahren fabrikatorisch auszubauen und brachte sie derart unter den Namen NERADOL D den ersten künstlichen Gerbstoff auf den Markt. Bald gelang es genanntem Unternehmen, weitere noch billiger darstellbare und wirksame Kunstgerbstoffe zu erzeugen und gibt es heute ausser diesen noch zahlreiche ausländische Nachahmungen des Neradols, welche sich nun alle in der Lederindustrie bestens bewähren.[1]

Bei der Syntnese gerbender Stoffe handelt es sich somit vor allem um eine Kondensation, um jenen synthetischen Vorgang, welcher bei der künstlichen Darstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln, Riechstoffen und Süsstoffen wohl die grösste Bedeutung erlangt hat und der bereits nach A. v. BAEYER[2] als eine der universellsten Synthesen bezeichnet wurde.

Das fast unübersehbare Gebiet der Kondensations-Reaktionen kann man nach KEMPF[3] dadurch in Gruppen teilen, dass man die gebräuchlichsten Kondensationsmittel in Bezug auf ihre verschiedene Wirkung zusammenfasst. Vor allem kann man die Kondensationen als solche ohne oder mit Anwendung besonderer Zusatzstoffe einteilen; die ersteren (Autokondensation) sind im allgemeinen sehr einfach, häufig genügt blosses Erhitzen. Meistens bedarf die Kondensation aber eines sog. Kondensationsmittels, d. h. eines Stoffes, der die Umsetzung erleichtert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Kondensation ist in vielen Fällen insofern sehr einfach, als die Isolierung des Kondensationsproduktes sich durch seine geringere Löslichkeit erleichtert. Gerade bei der Synthese gerbender Stoffe werden durch die Kondensation fast immer in Wasser schwer-oder unlösliche Stoffe erhalten und diese erst durch eine passende chemische Behandlung (z. B. Sulfurieren) in wasserlösliche und damit gerbende Stoffe übergeführt.

Die heute üblichen Kondensationsmittel kann man vor allem nach der Art der bei der Kondensation sich abspaltenden Stoffe in verschiedene Gruppen einteilen; unter diesen seien z. B. genannt die Abspaltung von Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Stickstoff, Schwefel, Metall, Halogenwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Alkohol. Eine

---

1) Vergl. Grasser: Synthetische Gerbstoffe (Berlin 1920).
2) B. B. 12,642 (1879).
3) Houben: Die Methoden d. organ. Chemie. 2. B. S. 721

der wichtigsten und besonders für die Synthese gerbender Stoffe charakteristische Gruppe von Kondensationsmitteln ist jene, welche die Kondensation unter Wasser-Abspaltung bewirkt. Diese Gruppe lässt sich nach ihrem Verhalten wieder in folgende Klassen einteilen:

1. Basen: Alkalihydroxyd, Alkalialkoholat, Alkaliamid, Bariumhydroxyd, Calciumoxyd, Ammoniak, organische Stickstoffbasen (z. B. Methylamin, Piperidin).
2. Basisch reagierende anorgan. Salze: wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumsulfit, Trinatriumphosphat.
3. Anorganische u. organ. Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure.
4. Säureanhydride u. Säurechloride: Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid, Essigsäureanhydrid.
5. Anorganische Metallsalze: Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid.

Bezüglich der Verwendung dieser Kondensationsmittel kann folgendes gesagt werden:

Die kondensierende Wirkung der *Basen* hängt von ihrer Konzentration an aktuellen Hydroxylionen ab; am stärksten wirken daher Alkalihydroxyd und Alkalialkoholat, am schwächsten Ammoniak und Pyridin. Sie alle wirken aber meist zu energisch und verharzen daher auch gerne das Reaktionsprodukt. In diesen Fällen zieht man daher die *alkalisch reagierenden Salze* vor. Von den *Säuren* finden die Mineralsäuren die häufigste Anwendung, sie haben noch den Vorzug, dass sie z. B. bei der Kondensation mancher primärer Amine die Aminogruppe durch Salzbildung vor Nebenreaktionen schützen.

Bei Verwendung von Salzsäure kann sowohl dessen wässerige oder alkoholische Lösung oder auch das Gas benutzt werden; letzteres findet meist dann Anwendung, wenn die Lösung eines festen Körpers in Alkohol oder Eisessig kondensiert werden soll. Je nach dem Verlauf der Reaktion verwendet man sonst verdünnte, konzentrierte oder rauchende Salzsäure. Bisweilen genügen schon ganz geringe Zusätze dieser Säure. Die Hauptanwendung findet die Salzsäure bei jenen Kondensationen, deren eine Reaktionskomponente ein Aldehyd (bezw. Keton) ist, während die andere Komponent z. B. Phenol, Aldehyd oder eine Carbonsäure ist. Dieses Kondensationsmittel spielt daher bei der Synthese gerbender Stoffe eine ausserordentlich wichtige Rolle.

Die Schwefelsäure ist in ihrer Wirkung der Salzsäure sehr ähnlich, sie hat von dieser den Vorzug, nicht in Äther löslich zu sein, so

dass sie bei der Ätherextraktion nicht zusammen mit der organischen Substanz in den Äther übergeht. Als Nachteil ist dagegen zu erwähnen, dass sie nicht nur kondensierend, sondern auch oxydierend und sulfurierend wirkt.

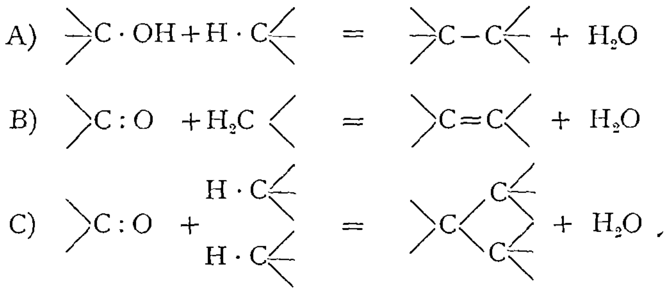
Oxalsäure und Essigsäure werden nur im wasserfreien Zustande angewandt, letztere wohl auch in Mischung mit Schwefelsäure bezw. mit anderen wasserentziehenden Mitteln (vergl. später).

Von den *Säureanhydriden* wird das Phosphorpentoxyd meist im Einschlussrohr, das Phosphoroxychlorid in alkoholischer Lösung unter Rückflusskühlung verwendet,

Das *Essigsäureanhydrid*, das viel stärker als Eisessig kondensierend wirkt, findet häufig in Gegenwart von Kalium- oder Natriumacetat Verwendung, letzteres meist im Einschlussrohr.

Von den *anorganischen Metallsalzen* ist das Zinkchlorid dadurch charakteristisch, dass es nicht nur durch seine Hygroskopizität, sondern auch katalytisch unter Wasserdampfentwicklung wirkt. Es findet meist in fester Form Verwendung, indem man das Reaktionsgemisch auf dem Wasser oder Ölbade schmilzt oder wohl auch in Einschlussröhren auf höhere Temperaturen bringt. Bei leichter erfolgender Kondensation wird Zinkchlorid auch in Eisessig oder Alkohol gelöst benutzt. Aluminiumchlorid auch in Form von Doppelchloriden. z. B. zusammen mit Zinkchlorid, Eisenchlorid, Chromchlorid, Titantetrachlorid Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid benutzt wird. Seltener findet dagegen das Zinntetrachlorid als wasserabspaltendes Mittel Anwendung.

Für die Synthese gerbender Stöffe ist die Kondensation unter Abspaltung von Wasser die wichtigste Reaktion. Da sie zur neuen Verküpfung von Kohlenstoff-Atomen unter Wasserabspaltung führt bildet sie überhaupt die weitaus am häufigsten angewendete Kondensationsreaktion. Die zahlreichen hieher gehörigen Reaktionen lassen sich nach ihrem Verlauf in folgende drei Schemata einreihen:



Von diesen kommt nach unseren bisherigen Erfahrungen wieder Schema C ganz besonders für die Gerbstoffsynthese in Betracht; die wichtigsten unserer derzeit im Handel befindlichen Kunstgerbstoffe leiten sich aus dieser Reihe ab, bei welcher also eine trimolekulare Reaktion unter Anwendung von Aldehyd als Kondensationsmittel stattfindet.

Je nach den Komponenten, die bei diesen Kondensationen nach Schema C teilnehmen, kann man auch hier verschiedene Gruppen unterscheiden; die wichtigsten derselben kann man etwa folgendermassen charakterisieren:

1. Die aliphatischen Aldehyde und besser noch ihre Substitutionsprodukte (z. B. Chloral) oder ihre Polymerisationsprodukte (z. B. Trioxymethylen, Methylal, Paraldehyd) oder schliesslich ihre Acetale kondensieren sich sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten z. B. nach der Gleichung:[1]

$$H{\cdot}CHO + 2C_6H_5X = CH_2{<}\begin{matrix} C_6H_4X \\ C_6H_4X \end{matrix} + H_2O$$

Für diese Kondensation wendet man meist Eisessig als Lösungsmittel und konzentrierte Schwefelsäure als Kondensmittel an, wobei man die Temperatur nicht über 40° bringen darf. Ausser Benzol können Kondensationen aus dieser Reihe noch mit Naphthalin, Toluol, Diphenyl, Thiophen u. s. w. durchgeführt werden.

Die Kondensation mit Naphthalin kann z. B. derart durchgeführt werden, dass man zu einer Lösung von 5 Teilen Naphthalin und 1 Teil Methylal in 20 Teilen Chloroform allmählich 10 Teile konz. Schwefelsäure zufügt.[2]

Während die Aldehyde der fetten Reihe nach diesem Reaktionsschema reagieren, versagt die Methode beim Benzaldehyd; führt man aber in letzteres Nitrogruppen ein (m- Nitro- und p-Nitro-Benzaldenyd), so gelingt die Kondensation von Benzol, Toluol und Xylol zu Leukobasen der Triphenylmethanreihe ohneweiters.[3]

---

1) A. v. Baexer: B. B. 5,1098 (1872); 6,223 (1873); 7, 1190 (1874).
2) Grabowsky: B. B. 7,1605 (1874).
3) Stolz: D. R. P. 40340.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2C_6H_6 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH\left\langle\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O$$

2. Leichter als mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren sich aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone mit Phenolen und deren Äthern.[1] Als Kondensationsmittel finden hier ganz allgemein konz. Schwefelsäure, Eisessig, Alkalibisulfit, rauchende Salzsäure und Zinkchlorid Anwendung.

Die Phenole reagieren mit aliphatischen Aldehyden sehr vielseitig und kann man hauptsächlich drei verschiedene Arten unterschieden:

a) z. B. 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phenol *addieren* sich zu substituierten Benzylalkoholen:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot H + CH_2 : O = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$$

b) 1 Mol. Aldehyd *kondensiert* sich mit 2 Mol. Phenol zu Diphenylmethan-Derivaten:

$$CH_2 : O + 2C_6H_5OH = CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}\right. + H_2O$$

c) Kondensation von Aldehyd und Phenol zu harzartigen Produkten, welche heute als Kunstharze grosse technische Bedeutung haben (Bakelit, Resinit).[2] Bei dieser Herstellung finden technisch verschiedene Aldehyde, z. B. Furfurol Verwendung, an Stelle von Phenolen auch Harnstoff, Thioharnstoff, Naphthalin, Benzol und noch viele andere aliphatische und aromatische Verbindungen.

Aber auch aromatische Aldehyde reagieren mit Phenolen und deren Äthern unter Kondensation, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2C_6H_5OCH_3 = C_6H_5CH\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$$

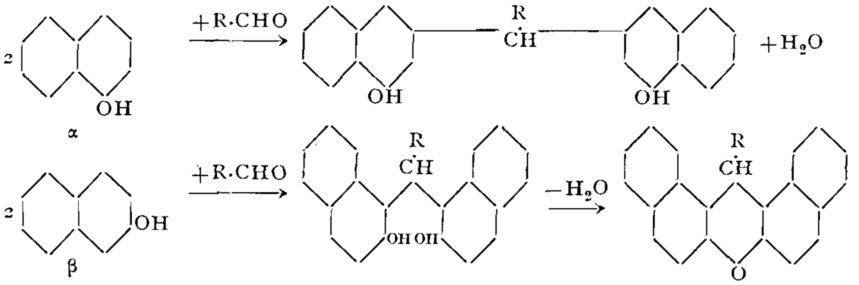
Naphthole verhalten sich verschieden, je nachdem α oder β-Naphthol in Reaktion tritt, z. B.:[3]

---

1) A. v. Baeyer: B. B. 5, 25, 280, 1095 (1872); 7, 1107, 1297 (1874); 11, 283, 287 (1878).

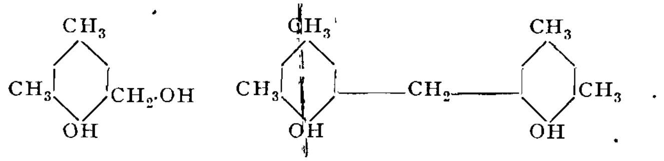
2) Baekeland: Ch. 33, 317, 326, 347, 358, 857 (1909).

3) F. Pollak: Schwz. P. 104339; C. C. 1924, II. 1282.



Die mehrwertigen Phenole verhalten sich ähnlich, die Kondensationsprodukte neigen aber zur inneren Anhydridbildung unter Kondensation zu amorphen Produkten.

Lässt man Phenole auf aliphatische Aldehyde in *alkalischer* Lösung einwirken, so können verschiedene Prozesse eintreten; entweder entstehen Phenolalkohole, oder Diphenylmethan-Derivate, z. B.:



Letztgenanntes Produkt entsteht besonders dann, wenn man Natriumhydroxyd, selbst stark verdünnt (1–2%ig) ganz in der Kälte anwendet.[1]

Salicylaldehyd vereinigt sich z. B. mit 2 Mol. Thymol schon in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und es entsteht ein Triphenylmethanderivat:[2]

$$OH\cdot C_6H_4\cdot CH\begin{cases} C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OH \\ C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot OH \end{cases}$$

Die Ketone der Fettreihe kondensieren sich in Gegenwart von rauchender Salzsäure trimolekular leicht mit Phenolen:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>CO + 2C_6H_5OH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C\begin{cases} C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_4\cdot OH \end{cases} + H_2O$$

1) Auwers: B. B. 40,2526 (1907),

2) Llorens: C. C. 1921, III. 785.

Aber auch die Aldehyde können untereinander sich verketten, wodurch man die sog. Benzoin- bezw. Aldol-Kondensation erhält; besonderes Interesse besitzt hier die Kondensation zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden.

Charakteristisch ist ferner der Kondensationsvorgang zwischen Aldehyden und Ketonen unter Wasser-Abspaltung, sowie jene unter Ketonen untereinander; sie alle haben für die Gerbstoffsynthese kein Interesse. Dasselbe ist von jenen Kondensationen zu sagen, die zwischen Aldehyden bezw. Ketonen und Nitrilen, Aldehyden und Carbonsäuren, Aldehyden und aromatischen Aminen stattfinden.

Die bisher besprochenen Reaktionen bezogen sich alle auf Kohlenwasserstoffe und deren primäre Substitutionsprodukte, Sulfosäuren kamen jedoch nicht zur Besprechung. Wie nun bereits einleitend erwähnt wurde, eignen sich aromatische Sulfosäuren insofern ganz besonders für die Kondensation derselben zu gerbenden Stoffen, als diese Sulfurierung *wasserlösliche* Reaktionsprodukte zur Folge hat, die allein ihre gerbende Wirkung zeigen können. Die hier vorliegenden Untersuchungen sollen nun das Verhalten der aromatischen Sulfosäuren gegenüber den verschiedenen Kondensationsmitteln prüfen; einleitend wurde aber auch das Verhalten des Natriumphenolats und Oxybenzols gegenüber verschiedener Kondensationsmittel untersucht. Insbesondere wurde das Lösungsmittel (Medium) für die Durchführung der Reaktion verschieden gewählt, indem ausser Wasser noch Alkohol, Aceton und Essigsäure vorwiegend herangezogen wurden. In jenen Fällen, wo die Kondensation Schwierigkeiten bereitete, wurde auch ein Aktivator herangezogen, indem Schwefelsäure, Salpetersäure und das Schmelzen als Kondensationsbehelf besonders benutzt wurden.

Als Kondensationsmittel kamen Formaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Acetaldehyd, Protokatechualdehyd, Zuckerarten, Glyzerin, Phosphorpentoxyd und Celluloseextrakt (Sulfitablauge) in Verwendung.

Die vorliegende erste Mitteilung bezieht sich nun nur auf die Kondensation von Phenol, Natriumphenolat und Phenolsulfosäure; die weiteren Oxybenzole werden in späteren Mitteilungen ihre Behandlung finden.

1. Natriumphenolat.

Natriumphenolat wurde in wässeriger, alkoholischer und acetoniger Lösung mit den vier verschiedenen Aldehyden teils für sich, teils unter Nachbehandlung mit Schwefelsäure der Kondensation unterworfen und verliefen diese Versuche folgendermassen:

a) 5 g Phenol in 2 g Natriumhydroxyd und 3 ccm Wasser gelöst und 4 ccm Formaldehyd zugefügt, gibt klare Lösung, die mit angesäuerter Gelatinelösung keinerlei Fällung zeigt. Wird dieses Gemisch am Wasserbad eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung erhitzt, so färbt es sich leicht braun, in Wasser ist es nun mit leichter kolloidaler Trübung löslich, angesäuerte Gelatinelösung fällt aber noch nicht, sondern verursacht nur eine starke, weisse kolloidale Trübung. Setzt man das Erhitzen der Mischung noch drei Stunden lang fort, so tritt allmählich Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit ein, die aber in Wasser klar löslich bleibt. Gelatine verursacht nun eine grobflockige Fällung. Fügt man nun weitere Mengen Formaldehyd hinzu und erhitzt abermals eine halbe Stunde lang, so bindet sich aller Formaldehyd, die Reaktionsmasse bleibt in Wasser klar löslich und wird diese Lösung durch Gelatine abermals grobflockig gefällt. Die wässerige Lösung des Reaktionsproduktes wird durch Salzsäure gelb gallertig ausgefällt.

Wird das Reaktionsprodukt unter Kühlen mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich ein rotgelb gefärbtes Öl ab, das unter Kühlen in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Das Sulfurierungsprodukt ist nun in Wasser vollständig klar löslich und fällt nun diese Lösung Gelatine vollständig und grobflockig aus. Wird die Lösung des Kondensationsproduktes mit konz. Schwefelsäure mässig erhitzt, so tritt Dunkelfärbung ein, doch bleibt das Produkt klar wasserlöslich und fällt ebenfalls die Gelatine vollständig grobflockig aus.

Dieser Versuch hat erwiesen, dass Natriumphenolat mit Formaldehyd zu einem Gelatine-fällenden[1] (gerbenden) Stoff kondensierbar ist; nachträgliche Sulfurierung ernöht aber die gerbende Eigenschaft des Kondensationsproduktes ganz wesentlich.

b) 5 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 15 ccm Aceton

---

1) Einige Oxybenzole, z. B. Phenol fällen für sich Gelatine *schleimig*; echte gerbende Wirkung eines Stoffes zeigt sich bei der Gelatinefällung aber darin, dass letztere fein bis grobflockig ausfällt.

drei Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt, bleibt unverändert und fällt Gelatine weder für sich noch angesäuert.

c) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 8 ccm Äthylalkohol und 1 ccm Formaldehyd eine Stunde lang unter Rückflusskühlung erhitzt, gibt braune Flüssigkeit, die Wasser löslich ist und beim Ansäuern ein braunes Öl abscheidet; das hellgelb gefärbte Filtrat fällt Gelatine mehr schleimig. Durch Behandeln des Öls mit konzentrierter Schwefelsäure wird aber die Gelatine-Fällbarkeit in eine grobflockige umgewandelt.

d) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Furfurol auf direkter Flamme unter Rückflusskühlung zwei Stunden lang erhitzt, färbt sich rasch tiefrotbraun, das Kondensationsprodukt bleibt vollständig wasserlöslich, fällt aber Gelatine nicht aus. Behandelt man nun das Kondensationsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so bleibt es wasserlöslich und fällt Gelatine stark feinflockig aus.

e) 2 g Phenel mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Benzaldehyd über direkter Flamme eine Stunde lang erhitzt, bildet eine hellgelbe Flüssigkeit neben weisser, unlöslicher Masse. Die gelbe Lösung ist in Wasser klar löslich, Gelatine fällt sie aber nicht; durch Ansäuern werden weitere weisse, unlösliche Teile ausgefällt. Behandelt man letztere mit konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich eine in Wasser klar lösliche, braune Masse, die nun Gelatine feinflockig ausfällt.

f) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Salicylaldehyd auf direkter Flamme erhitzt, bildet sofort einen gelben, dicken Brei. Nach Zufügen von 5 ccm Äthylalkohol und einstündigem Erhitzen hat sich eine rotgelbe Flüssigkeit gebildet, die auch beim Ansäuern Gelatine nicht fällt. Behandelt man aber das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so entsteht eine rote Masse, die in Wasser vollständig klar löslich ist und nun Gelatine fast vollständig ausfällt. Ein Erhitzen des Kondensations produktes mit Schwefelsäure hat starkes Schäumen der Masse zur Folge, die Gelatinefällbarkeit scheint noch stärker zu sein.

g) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 4 g Celluloseextrakt auf direkter Flamme eine Stunde lang erhitzt, gibt in Wasser klar lösliche Masse, die Gelatine nach dem Ausäuern vollständig feinflockig fällt. Setzt man das Erhitzen eine weitere Stunde lang fort, so ist das Reaktionsprodukt in Wasser nur mehr unter leichter kolloidaler Trübung löslich, die Gelatinefällbarkeit bleibt

aber dieselbe. Wird schliesslich das Reaktionsprodukt unter Kühlen in konz. Schwefelsäure eingegossen, so bleibt die Masse wasserlöslich und die Gelatinefällbarkeit ändert sich auch nicht. Erhitzt man aber mit konz. Schwefelsäure, so tritt leichte Dunkelfärbung ein, die Substanz bleibt klar wasserlöslich und fällt nun Gelatine vollständig und grobflockig.

Wird diese Kondensation derart durchgeführt, dass man an Stelle des Wassers die doppelte Menge Äthylalkohol anwendet, so verläuft die Kondensation ganz gleich.

Natriumphenolat lässt sich also mit jedem der angewandten Aldehyde und mit Celluloseextrakt zu einem gerbenden Stoff kondensieren; die *nachträgliche* Sulfurierung hat in allen Fällen die Kondensation insofern günstig beeinflusst, als das Kondensationsprodukt dadurch erhöhte Gerbfähigkeit aufwies und die Wasserlöslichkeit dieselbe blieb bezw. sich diese noch erhöhte. Keine Kondensation konnte dagegen Aceton bewirken.

2. Phenol.

Phenol wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst der Kondensation mit Formaldehyd und Glukose unterworfen und konnte hierbei folgendes festgestellt werden.

a) 6 g Phenol mit 15 g Natriumbisulfat und 10 ccm Wasser und 5 ccm Formaldehyd eine Stunde lang am Wasserbad erhitzt, zeigt keinerlei Kondensations-Erscheinung.

b) 6 g Phenol in 10 ccm Essigsäure gelöst und 5 ccm Formaldehyd zugefügt und nun zwei und eine halbe Stunde lang am Wasserbade erwärmt, bildet eine rotbraune Flüssigkeit, die in Wasser unter leichter kolloidaler Trübung löslich ist, aber Gelatine nicht fällt. Erhitzt man nun die Lösung drei Stunden lang unter Rückflusskühlung über direkter Flamme, so tritt teilweise Trübung auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine dickflüssige, klebrige Masse ab; die sich ausserdem bildende kolloidal getrübte Flüssigkeit gibt mit Gelatine nur leichte, feinflockige Fällung.

c) 5 g Phenol in 15 ccm Aceton gelöst und nach Zusatz von 3 ccm konz. Salzsäure mehrere Stunden lang am Wasserbad erhitzt, verfärbt sich sofort violett, später dunkelbraun, in Wasser ist das Gemisch nicht klar löslich und scheidet unverändertes Phenol ab. Gelatine gibt keinerlei Fällung.

d) 4 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 2 g Glukose und 5 ccm Wasser auf offener Flamme erhitzt, färbt sich nach und nach braun und bleibt wasserlöslich, Gelatine wird aber nicht gefällt. Behandelt man das Reaktionsprodukt nachher mit konz. Schwefelsäure, so tritt keine merklich Veränderung ein. Wurden gleiche Teile Phenol, Natriumhydroxyd und Glukose verschmolzen, so bildete sich ebenfalls eine rotbraune, wasserlösliche Masse, die angesäuert klar blieb, Gelatine aber nicht fällte. Wurde in diesem Versuche das Wasser durch die doppelte Menge Äthylalkohol ersetzt, so verlief die Reaktion ganz ähnlich und vermochte das Reaktionsprodukt vor und nach der Sulfonierung ebenfalls Gelatine nicht zu fällen.

Phenol als solches stellt also kein geeignetes Ausgangsprodukt zur Gewinnung gerbender Stoffe vor und vermag nur seine Lösung in Essigsäure mit Formaldehyd ein unlösliches Kondensationsprodukt zu bilden, dessen Mutterlauge Spuren eines Gelatine-fällenden Stoffes aufweist.

3. Phenolsulfosäure.

Diese wurde in Wasser; Alkohol, Aceton, Essigsäure u. Essigsäureanhydrid in Lösung gebracht und mit den verschiedenen Aldehyden und anderen Kondensationsmitteln (Phosphorpentoxyd, Glukose, Milchzucker, Celluloseextrakt) behandelt.

Zur leichteren Übersicht der Resultate werden diese hier tabellarisch zusammengefasst und zeigt nachfolgende Aufstellung diese Ergebnisse :

1. Wasser als Lösungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Wasser		
Acetaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100°	Nach 1 St. rosafarbig. Bakelit (in NaOH lösl.,+Essigs.+Gelatine: keine Fllg.) Nach 1½ St. neben Bakelit hellbraune Fl., diese+Gelatine: vollst. Fällung.
Salicylaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100° >100°	Keine Reaktion Kolloid. Fl., in NaOH lösl.+Essigs. u. Gelat.: keine Fllg.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Wasser		
Protokatechualdehyd 2 g	3 g	7 ccm	> 100°	Nach 3. Min, d. braune Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: schleimige Fällung. Mit H_2SO_4 weitere 30 Min. erhitzt, gibt rote Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: grobflockig. Fällung.
Benzaldehyd 2 g	2 g	7 ccm	> 100°	Nach 1 St. koll. Fl. + Gelatine: leichte Fällung. Reakt. Prod. in NaOH lösl., gibt blaue Lsg. + Essigs. u. Gelat.: vollständig. Fällung.
Cellulose-Extr. 1 g	3 g	7 ccm	> 100°	Nach 3 St. + Gelatine: kolloid. Trübung. Mit H_2SO_4 1 St. erhitzt: teilw. unlösl. lösl. Teil + Gelatine: mässige Fällung.
Milchzucker 4 g	6 g	10 ccm	100°	Nach 1 St. braune Fl. + Gelat.: Fällung. Nach 7 St.: ebenso.
			> 100°	Nach 15 Min.: wie oben; nach 75 Min.: schwarzbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: Fällung.
Glukose 4 g	6 g	10 ccm	> 100°	Nach 1 St. schwarzbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: zieml. starke Fällung.

2. Äthylalkohol als Losungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Formaldehyd 10 g	10 g	30 ccm	kochd.	Nach 30 Min. hellbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: leichte Fällung. Nach 3 St. wie vorher, aber stärkere Fällung. Mit H_2SO_4 4 St. weiter ernitzt gibt teilw. unlösl., lösl. + Gelatine: vollst. Fällung.
8 g	10 g	30 ccm	100°	Mit H_2SO_4 30 Min. erwärmt, gibt braune Fl. + Gelatine: ziemliche Fällung.
			kochd.	Nach 90 Min. d. braune Fl. + Gelatine: Fällung. Kond. Prod. + H_2SO_4 gibt lösl. Masse + Gelatine: vollständig. Fällung.

Mischunge-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Furfurol 3 g	5 g	15 ccm	100°	Nach 15 Min. d. braune Fl.+Gelatine: keine Fällung nach 2 St. ebenso.
			kochend	Nach 15 Min. wie oben, nach 1 St. wie oben. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 erwärmt, gibt unlöst. Masse; diese in NaOH gelöst + Essigs. + Gelat.: keine Fällung. Reakt. Prod. mit HNO_3 oxydiert, in NaOH gelöst+Essigs.+Gelatine: Fällung.
Benzaldehyd 3 g	5 g	15 ccm	100°	Nach 3 St. in Wasser trübe lösl.+NaOH klar lösl.+Essigs.+Gelatine: keine Fllg.
			kochend	Nach 1 St. ebenso; mit H_2SO_4 15 Min. erwärmt, gibt unlösl. Masse, in NaOH lösl.+Essigs.+Gelatine; Fällung.
Acetaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100°	Nach 30 Min. hellbraune Fl.+Gelatine: keine Fällung. Mit H_2SO_4 erhitzt gibt unlösl. Masse.
10 g	10 g	0	—	Sulfos. in gleicher Menge H_2SO_4 gelöst u. Acetaldehyd unter Kühlen untergerührt, gibt sofort blutrote, wasserl. Masse; in NaOH klar lösl. +Essige. + Gelatine: vollst. Fällung.
Salicylaldehyd 5 g	3 g	10 ccm	kochend	Nach 15 Min. unverändert; Zusatz von H_2SO_4 gibt gelatinöse Masse, in Wasser u. NaOH unlösl.
5 g	5 g	—	100°	Am Wasserbad verschmelzen gibt blutrote Masse, in Wasser unlösl. in NaOH lösl. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 erwärmt, gibt teilweise lösl. Prod.+Gelatine: vollst. Fällung. Sulf. Kond. Prod. in NaOH vollst. lösl. + Essigs. + Gelatine: vollst. Fällung.
5 g	5 g	0	100°	Am Wasserbad mit 8 g H_2SO_4 verschmolzen, gibt blutrote Masse, in Wasser vollst. lösl.+Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhaltnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Protokatechualdehyd 5 g	5 g	15 ccm	kochd.	Nach 30° keine Veränderung mit H_2SO_4 1 St. erwärmt gibt bläulichrote Masse, in Wasser kaum lösl. In NaOH lösl.+ Essigs. u. Gelatine: vollst. Fällung.
5 g	5 g	0	—	Verschmelzen gibt blutrote Masse, in Wasser zieml. lösl.+ Gelatine: starke Fällung. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 kurz erhitzt, gibt blutrote, in Wasser vollst. lösl. Masse + Gelatine: vollst. Fällung.
Milchzucker 5 g	3 g	15 ccm	100°	Nach 90 Min. hellbraune Fl.+ Gelatine: keine Fällg. Nach 4 St. ebenso. Mit 5 ccm H_2SO_4 2 St. erhitzt gibt in Wasser wenig lösl. Masse +Gelatine: keine Fällung. In NaOH vollst. lösl.+Essigs. u. Gelatine: keine Fällung.
Glukose 5 g	3 g	15 ccm	kochd.	Reaktions-Verlauf wie bei Milchzucker.
Phosphorpentoxyd 3 g	3 g	10 ccm	kochd.	Nach 90 Min. unverändert. Mit H_2SO_4 3/4 St. lang erhitzt gibt schwarzbr. Fl.+Gelatine: keine Fällung; längeres Erhitzen: wie vorher.
Cellulose-Extrakt 5 ccm	3 g	15 ccm	kochd.	Nach 30 Min. d. braune Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: Fällung. Nach 60 Min. wie vorher, + Gelatine: vollst. Fällung.

3. Andere Lösungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Formaldehyd 8 ccm	10 g	Aceton 30 ccm	kochd.	Nach 30 Min. koll. Lsg.+ Gelatine: vollst. Fällung. Nach 4 St. ebenso. Sulfierung gibt klarlösl. Prod. in NaOH lösl.+Essigs. u. Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat, Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Formaldehyd 10 ccm	10 g	Essigsäureanhydrid 25 ccm		Bildet sofort unlösl. Bakelite. Unter Kühlen gemischt gibt in Wasser lösl. Prod. + Gelatine: keine Fällung.
			100°	Kurz erwärmt gibt koll. Fl. + Gelatine: Fällung. Länger erwärmt gibt in Wasser u. NaOH unlösl. Gallerte.
Formaldehyd 4 ccm	5 g	Essigsäureanhydrid 20 ccm		Unter Kühlen gemischt, 12 St. gelassen u. nun am Wasserbad kurz erwärmt, gibt braune, wasserlösl. Masse + Gelatine: vollst. Fällung. Längeres Frhitzen gibt unlösl. erdige Masse.
Formaldehyd 4 ccm	5 g	Essigäther 20 ccm	100°	Nach 45 Min. klare Fl. + Gelat.: starke Fällung. Nach 3½ St. ebenso, mit Gelatine: vollst. Fällung. Behandeln mit H_2SO_4 gibt lösl. Kond. Prod. + Gelatine: vollständig. Fällung.
Formaldehyd 4 ccm	6 g	Essigsäure 15 ccm	100°	Nach 2 St. hellbraune Fl. in Wasser vollst. lösl. + Gelatine: vollständig. Fällung.
Formaldehyd 8 ccm	10 g	Glyzerin 20 ccm	kochd.	Nach 30 Min. viscose Fl. in Wasser klar lösl. + Gelatine: vollständig. Fällung.
			100°	Nach 1½ St. äusserlich unveränd. + Gelatine: fällt vollst. Nach 8 St. fällt Gelatine vollst. Nach 17 St. viscose d. braune Masse, in Wasser vollst. lösl. fällt Gelatine vollst.
Aceton 4 g	5 g	H_2SO_4 4 g	kochd.	Gibt tiefbr. Masse, in Wasser vollst. lösl. + Gelatine: starke Fällung.
Benzaldehyd 3 g	5 g	H_2SO_4 10 g	leichte Erwärmg. starke Erwärmg.	Gibt wasserlösl. Prod. + Gelatine: keine Fällung. Wasserlösl. Prod. + Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Glyzerin 15 g	5 g	0	kochd.	Es tritt explosionsartige Kondensation ein zur unlösl. Masse. Sulfurieren gibt braune Fl. + Gelatine: keine Fällung.
10 g	5 g	H_2SO_4 10 g	kochd.	Braune lösl. Masse + Gelatine: keine Fällung. Stärkeres Erhitzen gibt unlösl. Kond. Prod. in NaOH lösl. + Essigs. u. Gelatine: keine Fällung.
10 g	5 g	H_2SO_4 30 g	100°	Nach 2 St. unverändert. Nach 6 St. äusserl. kaum verändert + Gelatine: fällt vollständig.

Aus dieser Zusammenstellung ist folgendes ersichtlich:

Die Phenolsulfosäure ist zur Kondensation bei Weitem geeigneter als Phenol oder Phenolat. Bei der Verwendung der verschiedenen Aldehyde kommt es besonders auf deren Wasserlöslichkeit an, wenn man Wasser als Medium verwendet. Derart konnte also festgestellt werden, dass der wasserlösliche Acetaldehyd sehr rasch eine volle Kondensation hervorruft und diese rasch zu unlöslichen Bakeliten führt. Auch der wasserlösliche Protokatechualdehyd führt rasch zur Kondensation unter Bildung wasserlöslicher Gerbstoffe. Salicylaldehyd und Benzaldehyd sind in Wasser unlöslich und vermag ersterer daher keinerlei Kondensation zu bewirken, letzterer aber eine teilweise Bindung hervorzurufen.

Charakteristisch ist das Verhalten von Celluloseextrakt, Milchzucker und Glukose in wässeriger Lösung; ersterer vermag selbst in schwefelsaurer Lösung eine nur ganz unvollkommene Kondensation zu bewirken, Milchzucker zeigt dagegen ein stärkeres Kondensations-Vermögen, Glukose ein noch stärkeres.

Ganz anders verlaufen diese Kondensationen, wenn man an Stelle des Wassers Alkohol oder Aceton als Medium heranzieht.

Die Versuchsreihe mit Äthylalkohol zeigt z. B. folgendes:

Formaldehyd in grösseren Mengen angewandt, ruft rasch eine weitgehende Kondensation hervor, indem sich wasserlösliche gerbende Stoffe bilden; säuert man das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure an

und erhitzt einige Stunden lang zum Kochen, so tritt alsbald Bildung wasserunlöslicher Bakelite ein neben wasserlöslichen gerbenden Stoffen. Verringert man aber die Formaldehyd-Menge, so tritt vorwiegend die Bildung wasserlöslicher gerbender Stoffe ein, die durch ein nachträgliches Behandeln mit konz. Schwefelsäure noch an gerbenden Eigenschaften gewinnen.

Furfurol vermag weder kochend noch am Wasserbade eine Kondensation unter Bildung gerbender Stoffe zu bewirken; setzt man aber Schwefelsäure zu, so tritt rasch Bildung wasserunlöslicher Bakelite ein, die in Natriumhydroxyd gelöst und angesäuert mit Gelatine keine Fällung geben. Dagegen lassen sich diese Bakelite durch Oxydation mit Salpetersäure in gerbende Stoffe überführen.

Benzaldehyd verhält sich ähnlich, indem er ebenfalls erst unter Zusatz von Schwefelsäure zur Kondensation wasserunlöslicher Massen führt, die in Natriumhydroxyd gelöst und mit Essigsäure angesäuert nun Gelatine fällen.

Acetaldehyd wirkt äusserst stark kondensierend, indem er bereits am Wasserbad nach kurzer Zeit unlösliche Bakelite bildet. Vermischt man aber diesen Aldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure mit der Phenolsulfosäure, so tritt die Bildung eines blutroten, wasserlöslichen Kondensations-Produktes ein, welches nun starke Gerbwirkung aufweist.

Salicylaldehyd vermag kochend auf die Misehung einwirken gelassen, noch keine Kondensation hervorzurufen; setzt man aber Schwefelsäure hinzu, so bilden sich rasch wasserunlösliche, gallertige Bakelite. Behandelt man aber das Gemisch am Wasserbade, so tritt unter Verschmelzen blutrote Verfärbung ein unter Bildung eines in Natriumhydroxyd löslichen Produktes, das nach dem Ansäuern Gelatine vollständig ausfällt. Behandelt man aber das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich ebenfalls ein in Natriumhydroxyd vollständig lösliches Kondensationsprodukt, das nun nach dem Ansäuern mit Essigsäure Gelatine vollständig ausfällt.

Protokatechualdehyd in der kochenden Lösung zur Einwirkung gebracht, verursacht keine Kondensation. Nach Zusatz von Schwefelsäure und einstündigem Erhitzen bildet sich aber eine bläulichrote Masse, die in Wasser kaum löslich ist, mit Natriumhydroxyd eine tiefbraune Lösung bildet, die nun mit Essigsäure angesäuert, Gelatine vollständig ausfällt. Durch Verschmelzen des Produktes mit Phenolsulfosäure bildet sich dagegen eine blutrote, in Wasser ziemlich voll-

ständig lösliche Masse, die Gelatine stark ausfällt. Behandelt man aber die Schmelze mit konz. Schwefelsäure, so wird das Reaktionsprodukt vollständig wasserlöslich und fällt es nun Gelatine noch kräftiger.

Milchzucker, *Glukose* und *Phosphorpentoxyd* vermögen in äthylalkoholischer Lösung weder für sich noch in Gegenwart von Schwefelsäure eine Kondensation hervorzurufen; dagegen zeigt *Celluloseextrakt* hier ein viel stärkeres Kondensationsvermögen, als dies in wässeriger Lösung derfall war, indem bereits nach einstündigem Erhitzen Gelatine eine vollständige Fällung des Reaktionsproduktes bewirkt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden noch andere Lösungsmittel als Medien herangezogen und konnte folgendes festgestellt werden:

Aceton neben Formaldehyd als Kondensationsmittel wirkt sehr stark kondensierend und scheint ersteres allein schon eine gewisse Kondensation hervorzurufen. Durch Sulfieren des Kondensationsproduktes erhöht sich die Löslichkeit des letzteren und wirkt nun Gelatine vollständig fällend.

Essigsäureanhydrid neben Formaldehyd gibt sowohl am Wasserbade kurz erwärmt als auch für sich erhitzt rasch unlösliche Gallerte bezw. Bakelite. Vermischt man den Aldehyd aber unter Kühlen, lässt dann zwölf Stunden stehen und erwärmt schliesslich kurz, so erhält man eine braune, in Wasser vollständig klar lösliche Masse, die Gelatine vollständig fällt. Wird das Reaktionsprodukt aber länger erhitzt, so tritt auch hier die Bildung unlöslicher, erdiger Massen ein.

Essigäther neben Formaldehyd und am Wasserbade erwärmt, gibt nach ca. 15 Minuten Reaktionsdauer eine klare Flüssigkeit, die Gelatine stark fällt. Auch längeres Erhitzen ändert nichts, Sulfieren kondensiert auch nicht weiter.

Essigsäure neben Formaldehyd gibt nach zweistündigem Erwärmen am Wasserbad eine hell braune Flüssigkeit, die in Wasser klar löslich ist und Gelatine vollständig fällt.

Glyzerin neben Formaldehyd gestattet eine rasch stärker werdende Kondensation unter allmählicher Dunkelfärbung und Dickflüssigwerden der Reaktionsmasse bei bleibender Wasserlöslichkeit.

Wurde *Schwefelsäure* als Lösungsmittel angewandt und Aceton, Glyzerin und Benzaldehyd als Kondensationsmittel benutzt, so trat in allen Fällen volle Kondensation ein. Diese kann sogar unter Explosions-

erscheinung zur Wirkung kommen, wenn *keine* Schwefelsäure als Verdünnungs mittel zugegen war. Benzaldehyd erforderte dagegen in Gegenwartvon Schwefelsäure als Lösungsmittel stärkeres Erhitzen, um eine Kondensation zu bewirken.

Weitere Untersuchungen sollen nun dieselben Kondensationsmittel und die hier benutzten Lösungsmittel für die mehrwertigen Oxybenzole und deren Abkömmlinge zur Anwendung bringen und wird über diese Ergebnisse in den folgenden Berichten mitgeteilt werden.

Qualitative Untersuchung des Chromleder-Ausschlages.

Von

Prof. Dr. **G. Grasser.**

Zu den häufigsten und auffallendsten Fehlern des Chromleders gehört der weisse Ausschlag, der sich beim Lagern des Leders vornehmlich auf der Narbenseite zeigt. Dieser Ausschlag besteht meist aus Fettstoffen, Mineralsalzen, Seifen, Schwefel oder Schimmelpilzen.

Der Fettausschlag[1] stammt entweder vom Naturfett der Haut, meist aber von dem zum Schmieren des Leders verwendeten Fett. Das natürliche Fett besteht vorwiegend aus Cholesterin, welches schwierig verseifbar ist und daher beim Äschern der Haut kaum entfernt wird. Der Ausschlag des Naturfettes tritt besonders bei den nichtgefetteten Leder auf, da die zum Schmieren der Leder benutzten flüssigen Fette (Trane) und Licker das Cholesterin emulgieren und dadurch gleichmässig verteilen. Grössere, fleischseitig vorhandene Fettmengen können beim Trocknen der Häute von denselben aufgenommen werden; im Äscher verseifen sie und ein darauffolgendes Entkalken mit Säuren zerlegt die Seifen wieder unter Abscheidung von Fettsäuren. Letztere können nun durch Seife oder Alkali entfernt werden, geschieht dies aber nicht, so tritt Fettausschlag am Leder ein. Meist besteht der Fettausschlag aber aus den Fettsäuren der zum Fetten in Verwendung gekommenen Stoffe;[2] durch Bakterien- und Spaltpilz-Tätigkeit wurden diese Fettsäuren aus den Neutralfetten abgeschieden. Nach *Fahrion*[3] tritt diese Neutralfell-Spaltung unter dem Einfluss von Säuren und Fermenten ein; die flüssigen Anteile (Glyzerin

---

1) Eitner: Der Gerber 1877, 88; 1878, 87; 1894, 217; 1904, 66 u. 174; 1909 267; Lauffmann: Der Gerber 1920, 1088 ff.

2) Kohnstein: Collegium 1913, 68.

3) Chemische Umschau 1915, 78.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 3. March, 1929.]

und Ölsäuren) bleiben *im* Leder, die festen Fettsäuren bleiben aber an der Oberfläche haften. Nach späteren Untersuchungen *Fahrions*[1] kann der Ausschlag aber auch aus ungespaltenen Glyzeriden bestehen, wenn eine Fraktionierung des im Leder vorhandenen Fettes eintritt. Dies dürfte besonders dann eintreten, wenn aus dem zum Schmieren verwendeten Glyzeringemisch durch Fraktionierung ein anderes Glyzeridgemisch entsteht, das bei einem höheren Gehalt an gesättigten Fettsäuren einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt.

Die festen Fettsäuren der Seifen kommen besonders dann zur Abscheidung, wenn das Leder vor dem Lickern nicht genügend entsäuert worden war. Eine Schimmelpilz-Wucherung oder Salze vermögen ebenfalls die Fettstoffe aus dem Leder herauszudrängen. Es sind auch Fälle bekannt geworden, wo Eisensalze der Lederschwärze auf katalytischem Wege Anlass zum Fettausschlag geben. Niedere Temperaturen begünstigen besonders das Ausschlagen des Fettes aus dem Leder.

Ein Mineralsalzausschlag tritt auf, wenn im Leder viel lösliche Salze vorhanden sind ; letztere stammen im Chromleder aus den Alkalisalzen von der Neutralisation oder auch aus dem Licker durch Bindung des Alkalis an die im Chromleder enthaltenen Säuren.

Der Schwefelausschlag findet sich auf dem Zweibad-gegerbten Chromleder und stammt aus dem Thiosulfat.

Lagert Leder in feuchten Räumen, so tritt leicht Schimmelbildung ein. Sie wird begünstigt durch hygroskopische Stoffe des Leders, z. B. Glyzerin und durch manche Appreturstoffe.

Um die Ursache eines Lederausschlages feststellen zu können, unterzieht man die Lederoberfläche am besten vorerst einer mikroskopischen Untersuchung bei mässiger Vergrösserung; eine 20–30 malige Vergrösserung genügt, um deutlich das Vorhandensein von Kristallen oder von Schimmepilzen festzustellen. Liegen undeutlich kristallinische Substanzen oder drusige Gebilde vor, so handelt es sich um Fettsäuren oder um Schwefel.

Die chemische Untersuchung des Ausschlages führt Verf. folgendermassen durch: Diese Stellen des Leders werden vorerst mit einem flachen Messer oder feinen Spatel abgeschabt und der Belag auf Glanzpapier gesammelt. Mit Hilfe einer erwärmten Platin-Drahtöse entnimmt

1) Chemische Umschau 1917, 29.

man eine kleine Probe und erhitzt sie vorsichtig über einer kleinen Bunsenflamme. Tritt Schmelzen und Verbrennen ein, so kann es sich um Fettsäuren oder Schwefel handeln. Im ersteren Falle tritt leuchtendes Flämmchen und ein Geruch nach Akrolein auf, im letzteren Falle tritt ein blaues Flämmchen und ein Geruch nach Schwefeldioxyd auf.

Schmilzt die Substanz aber und hinterlässt sie bei längerem Verweilen in der Flamme eine weisse Substanz, so stellt der Ausschlag ein Salz vor. Gelbe, violette bezw. rote Flammenfärbung weisen auf ein Natrium-, Kalium- bezw. Calciumsalz hin. In diesem Falle ist es notwendig, den Ausschlag noch näher auf folgende Weise zu untersuchen: Der Belag wird in einer Platischals leicht verglüht, mit Salzsäure angesäuert und nun eine Probe mit Schwefelsäure versetzt; entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Barium vorhanden, d. h. der Ausschlag besteht aus Bariumchlorid. Ein anderer Teil der mit Salzsäure angesäuerten Probe wird nun mit Ammoniumhydroxyd vorsichtig versetzt; entsteht ein voluminöser Niederschlag, so liegt ein Aluminiumsalz vor, das bei Chromleder aus dem Pickel stammt. Tritt aber keine Fällung mit Ammoniumhydroxyd ein und wurde die Flamme wie oben erwähnt, gefärbt, so liegen die dort genannten Salze vor. Letztere bilden die häufigsten Bestandteile der mineralischen Ausschläge. In diesem Falle prüft man noch, ob Sulfate oder Chloride vorliegen, indem man diese Lösung mit Salpetersäure und Bariumchlorid bezw. die ursprüngliche Substanz mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Fällung erprobt. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat sind die üblichen Salze, die sich in mineralischen Ausschlägen vorfinden.

Die Gegenwart von Fettsäuren kann noch dadurch erwiesen werden, dass man eine Probe des Belages mit Petroläther behandelt, worin die Fettsäuren sehr leicht löslich sind. Bringt man nun einige Tropfen dieser Lösung auf geleimtes Papier und lässt verdunsten, so hinterbleiben deutliche Fettflecken.

Konnte Schwefel durch die oben genannte Verbrennungsprobe nicht eindeutig nachgewiesen werden, so verfährt man folgendermassen: Eine Probe des Belages wird mit einigen Tropfen einer 20% igen Lösung von Natriumhydroxyd etwa fünf Minuten lang gekocht, wodurch der als feine Abscheidung vorhandene Schwefel als Sulfid in Lösung geht. Setzt man nun zu dieser Lösung Nitroprussidnatrium hinzu, so tritt bei Vorhandensein von Schwefel eine prächtige Violettfärbung

auf. Sind grössere Mengen davon vorhanden, so kann man die alkalische Lösung auch mit einer Bleiacetat-Lösung versetzen, worauf dunkelbraune bis schwarze Färbung bezw. Fällung eintritt.

Ob schliesslich freie Fettsäuren oder Calciumseifen vorliegen, kann man wieder dadurch unterscheiden, dass man die schmelzbare Substanz verbrennen lässt und auf die rote Färbung der Flamme achtet.

Untersuchung der Rohhaut.

Von

Prof. Dr. **G. Grasser.**

Die in die Lederfabriken gelangenden Häute können abgesehen von der Verschiedenhelt ihrer Provenienz vor allem dahin unterschieden werden, ob es sich um frische, grün- bezw. trocken-gesalzene, konservierte oder gepickelte Häute handelt. Es kommt nun häufig vor, dass die Art der Konservierung bei Trockenhäuten durch eine *chemische Untersuchung* festgestellt werden muss. Letztere beschränkt sich stets auf eine qualitativ-chemische Untersuchung, da die Mengen der ursprünglich angewandten Konservierungsmittel einerseits nur ungenau bestimmbar, anderseits aber auch belanglos sind. Die Menge der angewandten Konservierungsmittel ist zwar im allgemeinen wohl wesentlich bei Beginn der Konservierung, sollte diese aber unbefriedigend ausgefallen sein, so wäre es gänzlich irrig, aus einer *nachträglich* festgestellten zu geringen Menge allein auf eine fehlerhafte Konservierung zu schliessen. Letztere lässt sich vielmehr sehr häufig durch die Art der Fehler ziemlich eindeutig aufklären.

Quantitativ führt man meist nur die Bestimmung der Asche bei den Trockenhäuten der Überseeländer aus, da letztere häufig ausserordentlieh stark belegt sind und dadurch der Gehalt an Hautsubstanz sehr herabgedrückt wird.

Die qualitative Untersuchung des Konservierungsmittels besitzt insofern häufig ein besonderes Interesse, als die Bezeichung der Konservierung nicht immer identlich mit der letzteren ist. Bereits EITNER hat darauf hingewiesen, dass bei manchen Arsenik-Kipsen Arsen gefunden wurds, bei anderen wiederum nicht. Nach KOPECKY soll bei diesen Kipsen überhaupt noch nie Arsenik gefunden worden sein. Dasselbe konnte auch PAESSLER[1] feststellen. Immerhin empfiehlt HUC[2]

1) Collegium 1918, 179.
2) Halle aux Cuirs 1926, 97.

folgende Untersuchung auf Arsen: Die in Streifen geschnittene Haut wird 24 Stunden lang mit Wasser ausgezogen und das Filtrat mit Natriumbisulfit und Salzsäure versetzt. Ein in diese Flüssigkeit nun eingelegtes blankes Kupferblech überzieht sich bei Gegenwart von Arsen mit einer grauen Schicht.

Bezüglich des Aschegehaltes unterscheidet man jene Häute, die keine oder nur eine mässige Behandlung mit mineralischen Stoffen erfahren haben und solche, die einen Belag erhalten haben bezw. gesalzen wurden. Zu den ersteren gehören die sog. Arsenikkipse und die nicht behandelten trockenen Wildhäute, zu den letzteren die belegten Kipse und die trocken gesalzenen Wildhäute. Bei den durch Eintauchen in Natriumchloridlösung hergestellten Arsenikkipsen wurde ein maximaler Aschegehalt von 8,7% festgestellt. Bei den einzelnen Sorten konnten folgende Gehalte ermittelt werden:

Daissies	4,1—8,7%	Aschegehalt
North Western	2,9—8,5%	„
Agras	2,5—5,8%	„
North Western Kipse	2,5—5.2%	„

Der Aschegehalt dieser Häute bestand insbesondere aus Natriumchlorid. Hohe Mineralstoffgehalte weisen ferner auf: Eine Sorte North Western Häute (trocken gesalzen), ferner die Daccakipse, eine Sorte Chinahäute (best selected dry arsenicated cow hides) und die Sallaveryhäute. Bei den trocken gesalzenen North Western Kipsen bestehen die Mineralstoffe aus Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Natriumchlorid, Spuren erdiger Stoffe (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3) und Calciumsulfat. Bei den übrigen Häutesorten wurde gefunden:

Transparent-Chinahäute	1,0—1,5%	Mineralstoffe
Chinabüffel	3,1—3,3%	„
Dakarhäute	2.3—2,7%	„
Daressalam	1,4—4,1%	„
Mombassa	1,7—4,8%	„
Abessinierhäute	3,5—6,1%	„
Goldküstenhäute	5,5—6,1%	„

Qualitativ besteht der Belag der Daccakipse aus Natriumsulfat neben geringen Mengen Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriumchlorid und erdigen Stoffen, jener der Chinahäute aus erdigen Stoffen, Natriumchlorid und geringen Mengen Calciumsulfat und jener der Sallaveryhäute aus Natriumchlorid neben wenig Natriumsulfat, Calciumsulfat und

erdiger Stoffe. Nach PROCTER und TOWSE[1] besteht der Belag von Dacca- und von Mehapore- Kipsen zu etwa 2/3 aus Natriumsulfat und 1/3 aus Calciumsulfat, Sand und unlöslichen Stoffen. Von anderer Seite wurde ein Gemisch aus Natriumsulfat und Natriumcarbonat festgestellt. Bei belegten Kipsen konnte ausser den üblichen Mineralbestandteilen noch 9,3—10,5% Magnesiumsulfat gefunden werden.

Die Asche der verschiedenen Häute ergab im Durchschnitt folgende Werte für die einzelnen Bestandteile:

Calciumsulfat	0,2— 3,9%
Magnesiumsulfat	0,0— 6,6%
Natriumsulfat	0.0—16,6%
Natriumchlorid	1,2—20,5%
Siliciumdioxyd	0,3— 7,7%
Ferrioxyd u. Aluminiumoxyd	0,2— 4,1%

Die Gesamtasche schwankt somit zwischen den Werten 1,7 und 37%, worunter etwa 2% auf den natürlichen Gehalt der Häute an Mineralstoffen zurückzuführen ist.

Der natürliche *Fettgehalt* beträgt von 0,5 bis 2% auf die Trockenhaut berechnet; bei Chinahäuten konnte aber ein Belag aus Fettstoffen nachgewiesen werden, der 13-20% ausmachte.

Der *Wassergehalt* schwankt bei den Trockenhäuten zwischen 13–20%.

Derart berechnet sich der Gehalt an *Hautsubstanz* mit 49–84%, je nach Menge der Mineralstoffe und der Feuchtigkeit.

Bei der *Desinfektion* der Häute kommen die mannigfaltigsten Stoffe zur Anwendung, unter denen besonders der Nachweis von Formaldehyd, Quecksilberchlorid, Salzsäure und Ameisensäure wichtig ist und welcher mit Hilfe der bekannten Spezial-Reaktionen erbracht wird.

Im allgemeinen beschränkt sich also die *chemische* Untersuchung von Trockenhäuten auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Mineralsubstanz. Eine *bakteriologische* Untersuchung zwecks Auffindung solcher Bakterien, die z. B. Salz- und Eisenflecken verursachen, ist derzeit kaum üblich, da nach dem heutigen Stande unserer Wissenschaft wir die spezifischen Salz- und Eisenfleckerreger noch nicht kennen.

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, 1025.

Physico-chemical Investigation on the Casein-splitting Action of Papain with Special Reference to the Fundamental Properties of its Action as well as to the Mechanism of the Acceleration of HCH Solution upon its Action

By

Shōichi Satō

(A) Introduction

Concerning the proteolytic activity of papain, a great many investigations have been carried out from various directions. But, here, only the most important literature concerning the present investigation will be briefly mentioned.

(I) *On the accelerating action of HCN on the proteolytic activity of papain*

This accelerating action of HCN was first observed and discussed by Vines,[1] contrasted with the retarding action of other antiseptics such as toluene, chloroform, sodium fluoride, etc.

According to him, HCN has a great accelerating action not only upon the formation of albumoses and peptones, but also upon the formation of amino acids in its proteolytic action.

Mendel and Blood[2]* carried out further experiments on this subject and obtained the same results as those of Vines.

* Notice :— In their experiments, Witte's peptone, raw and coagulated egg-white, fibrin, edestine, and excelsin, etc., were used as the substrate and the filtrate of 1% NaCl solution of sun-dried powder as enzyme and the intensity of the decomposition of proteins was tested by the deepness of the colour reaction of tryptophane as well as by the quantity of the proteins digested.

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 4. Sept., 1929]

According to them, this accelerating action of HCN could not be attributed,

(a) to the concentration of H-ions;
(b) to the destruction of inhibitory substances in the papain;
(c) to the destruction of inhibitory substances in the substrate;
(d) to the denaturation of substrate;
(e) to the activation of a papain zymogen.

They also carried out further experiments on the influence of some CN-compounds related to HCN on the proteolytic activity of papain and compared with that of HCN.

According to that result, methyl cyanide and potassium sulphocyanide had not a perceptible accelerating action and it was only KCN which had a resembling accelerating action to that of HCN.

Since the above investigation had been carried out, this special action of HCN was verified by D.S. Pratt (1915)[3] and by Edward M. Fränkel (1917).[4] The latter investigator has also shown that it seemed rather difficult to definine a hydrogen ion optimum for papain-HCN proteolysis, the enzyme in the pressence of HCN being equally active, or nearly so, over a wide range of acidity.

Quite recently, Willstätter and Grassmann[5] carried out an investigation in the activation of papain by HCN, using Merck's papain as enzyme and gelatine solution as substrate. The method adopted by them for the determination of the proteolytic activity was "Die Titration der Peptide und Amino-säuren in alkoholischer Lösung nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz."

According to the results obtained by them, the activity-PH-curves for papain and papain-HCN (Papain previously treated with HCN for 2 hours) were noticeably different, and in this case, unlike the result obtained by Fränkel, there was also a definite H-ion optimum for papain-HCN proteolysis, such as had been determined for papain alone.

(II) On the influence of acids, bases, and salts upon the proteolytic activity of papain with special reference to the influence of hydrogen ion concentration

According to A. Baginski (1883),[6] the optimum reaction for the proteolytic activity of papain is neutral, while, according to O. Emmerling (1902),[7] J. E. Rippetoe (1912),[8] etc., it is weak alkaline, and according to H. T. Graber (1910),[9] it is weak acidic.

Pratt (l.c.) investigated on the proteolytic activity of papain, using

milk protein as substrate and papain prepared by him as enzyme and obtained the following results:—

(a) HCl up to 0.06% has only a slight retarding action on the digestion of milk protein; increasing amounts, from 0.06 to 0.13%, acid very greatly reduces the activity of the enzyme, although a further increase up to 0.2% causes practically no change.

(b) $NaHCO_3$ in amounts ranging from 0.0 to 0.2% has no effect on the digestion of milk protein; similar negative results were also obtained with concentrations of NaCl varying from 0.1 to 1.0%.

Fränkel (l.c) carried out an experiment, using casein as substrate and papain purified by him as enzyme.

According to his result, papain exhibits its greatest activity in a slight acid solution with a H-ion concentration of 10^{-5}. The enzyme is sensitive to both, acid and alkali, but alkali has a less destructive action.

Chestnut (1920)[10] carried out detailed experiments on many samples of papain latex prepared in various ways from all available varieties of fruit in all stages of growth, using casein as substrate and measuring the intensity of the proteolytic activity by the polariscopic method. According to his results:—

(a) The optimum medium for the proteolytic activity of papain was one prepared from 25 cc. of 4% alkaline casein solution, 2.5 cc. of N/5 HCl and 17.5 cc. of water, its H-ion concentration being PH= 6.21.*

(b) The following curves (Fig. I) plotted for pepsin, trypsin, and papain show the influence of PH on the activity of these enzymes.

Brill and Brown (1920)[11] carried out an experiment on papain, using a 10% solution of skimmed milk powder as substrate. The following results were obtained.

(a) NaCl, KCl, and Na-citrate slightly increase the activity;

(b) Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, and H_3BO_3 are without effect;

(c) Acetic acid and lactic acid strongly inhibit the activity.

---

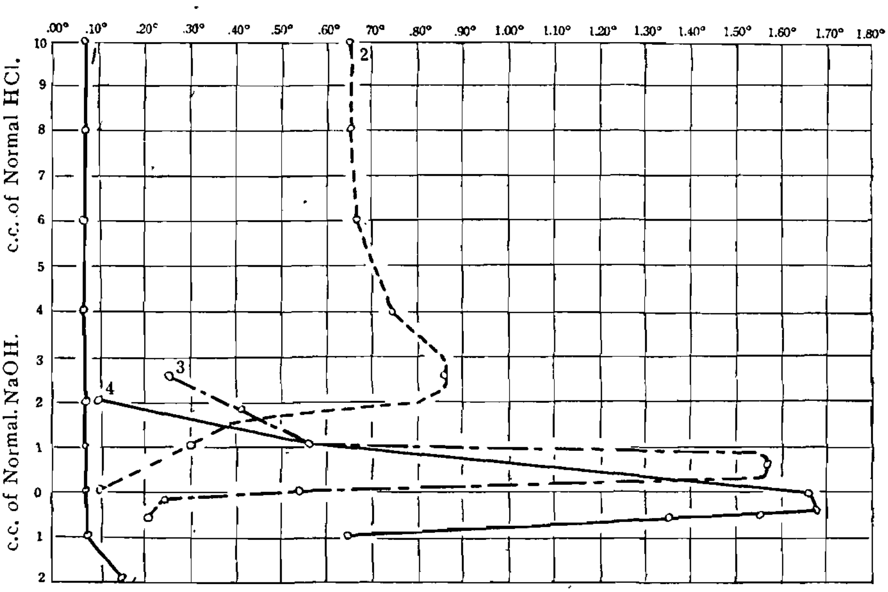
* Notice:— (i) 25 cc. of that alkaline casein solution, to which 20 cc. of water were added, had a hydrogen ion concentration of PH $=10^{-9.35}$.

(ii) In the digestion experiment, 5 cc. of enzyme were added to that medium, making each total volume 50 cc. The Extent of activity varied only a little even if 2–4 cc. of N/5 HCl were used, but the proteolytic activity of papain dropped off rapidly if less than 2 cc. were used and less rapidly if more than 4 cc. were used.

(III) On the influence of temperature upon the proteolytic activity of papain

According to Delezenne, Mouton, and Pozerski (1906),[12] at high temperatures, papain digests the proteins of egg-white and serum, so rapidly, into albumoses and peptones. That is, when a suitable mixture of enzyme and uncoagulated proteins slightly acidified, is heated quickly to boiling over a free frame, scarcely any coagulum is obtained, though almost all the proteins dissolve altogether.

Fig. I.



Pratt (l.c.) carried out experiments on the proteolytic activity of papain at various temperatures ranging from 0°. to 70°, using milk protein as substrate and allowing to digest for 30 minutes. According to these results :—

(a) Papain shows a remarkable activity even at low temperatures.

(b) There appears to be very little difference in the rate of digestion at the temperature from 40° to 50°.

(c) The digestion at a high temperature as 70° shows that the activity in the presence of large amounts of the enzyme is not greatly weakened, but with decreasing percentages of papain, it becomes markedly weak.

(d) A papain solution, rapidly heated to 100°, left for 5 seconds and immediately cooled with ice, no longer shows any proteolytic activity.

According to Pozerski (1917),[13] the optimum temperature for the proteolytic activity of papain is very high, generally very near that of its destruction.

According to Mendel and Blood (l.c.), protein of egg-white as well as typical plant proteins such as excelsin and edestin, are digested very rapidly at 80°.

According to Hagiwara (1924),[14] the optimum temperature for the proteolytic activity of papain latex is 75°–90°. At 95°, the activity of papain decreases very markedly.*

(IV) On the question of the formation of amino acids by papain in its proteolytic action.

On this question, many investigations had also been carried out by various authors, but the results obtained, did not, on the whole, agree with one another.

By some authors, (Wurtz,[15] Martin,[16] Vines,[17] etc.,) a perceptible quantity of amino acids could be obtained in the digestion products of proteins by papain, while, by others, (Chittenden,[18] Sharp,[19] Dott,[20] Chittenden and Mendel and Mc. Dermott,[21] Harlay,[22] Mendel and Underhill,[23] Emmerling,[24] Kutscher and Lohmann,[25] Abderhalden and Terauchi,[26] etc.,) either no perceptible quantity of amino acids could be thus obtained in the ordinary case or it was very small even when a large proportion of papain was used and the digestion was prolonged for a long time, as 6 weeks, 10 months, etc.

According to Vines (1905),[27] these discrepancies were due to the use of different antiseptics by different investigators. That is, positive results were obtained by the authors who had used HCN as an antiseptic, though no positive results could be obtained by the authors who had used common antiseptics such as toluene, chloroform, etc.

* Notice:— The proteolytic activity of papain was determined by the method adopted by Pratt.

According to Mendel and Blood (1910),[28] Pratt (l.c.), Fränkel (l.c.), etc., HCN has a great accelerating action not only upon the formation of albumoses and peptones, but also upon the formation of amino acids in its proteolytic action.

According to Delaunay and Bailly (1913),[29] papain is shown to be a peptone forming, rather than a peptolytic enzyme.

According to Deleanu (1915–1916),[30] various vegetable proteins when heated rapidly with papain are hydrolysed and yield proteoses, peptones and amino acids. However the intensity of forming amino acids is different according to the kinds of proteins.

As will be seen from the review stated above, on the proteolytic action of papain, no investigation appears to have been carried out sufficiently from the point of view of physico-chemistry and there are also not a few results which did not, on the whole, agree with one another.

Therefore, on the one hand, in order to give some trustworthy verification to those questionable results, and on the other hand, in order to give some further clear explanation on the mechanism of the acceleration of HCN solution upon the proteolytic action of papain, the present investigation has been carried out, as the author thought it to be most important from the point of view of enzyme chemistry.

The author would like to tender his cordial thanks to Prof. Dr. K. Oshima, Director of the College of Science and Agriculture in the Taihoku Impeaial University, who has given the author invaluable advice during the course of his investigation and hearty thanks are also due to Prof. Dr. K. Miyake, Prof. Dr. S. Itō and Prof. Dr. T. Tadokoro in the Hokkaidō Imperial University, who have given their thoughtful suggestions during the course of preparation of this paper.

(B) On the Fundamental Properties of the Casein-splitting Action of Papain

(I) On the methods for the quantitative determination of proteolytic activity

On the methods for the quantitative determination of the proteolytic activity, many examinations have been carried out by various authors. According to Sherman and Neun,[31] of all the methods described below, the method by the quantitative determination of total nitrogen or the amino nitrogen of the digestion products (or both) is considered intensely delicate and very accurate.

The methods studied in their examination were :—

(1) by the determination of total digested nitrogen by Kjeldahl's method,

(2) by the determination of amino nitrogen as measured by the Van Slyde's method, (They have accepted the results of Harding and Mc.Lean as sufficiently indicative that the results of the Sörensen's method run parallel with those of the Van Slyke's method and so have not included the Sörensen's method in their comparative examination.)

(3) by the acidmetric titration of digestion products,

(4) by the determination of the change in electrical conductivity.

(5) by the determination of the change in rotation of polarized light,

(6) by the Mett's method,

(7) by the determination of the depth in the biuret reaction,

(8) by the determination of the depth in the ninhydrin reaction.

The preliminary experiment which has been carried out by the author led to the same conclusion as Sherman and Neun. Therefore, in all the following experiments, the methods by the determination of total digested nitrogen as well as of amino nitrogen as measured by the Sörensen's method were adopted. Merck's casein (nach Hammarsten) of best quality was used as substrate and papain used was one prepared and purified by the author by the following way. The detailed process of the experiments will be described in each experimental part.

At Heito, Formosa, the author punctured, with a wood spatula, the rind of fully developed but unripe green fruits of papaya trees. The white milky latex which gushes from the rind, was collected into an evaporating porcelain besin; then it was precipitated by adding 95% alcohol, and filtered immediately. The precipitate was placed into a bottle after washing it with ether, and carried into author's chemical laboratory in the Government College of Agriculture and Forestry at Taihoku and dried over sulphuric acid in a vacum desiccator, white powder being thus obtained. The purification of the white powder was then carried out as follows :—

The white powder was extracted with water for several times and filtered. The filtrate was concentrated into about 1 L. by the vacum evaporation at 40° C. To 1 volume of the concentrated filtrate were added 5 volumes of 95% alcohol and the precipitate thus formed was filtered immediately. The precipitate was dissolved in as small a quantity of water as possible and precipitated again with 95% alcohol and the precipitate was filtered immediately.

This process of dissolving, precipitation and filtration, was repeated once more. The precipitate thus finally obtained was washed well with ether and dried in a vacuum desiccator. This was used, as the purified papain, in the following experiments.

(II) On Casein-splitting Action by the various Amounts of Papain.

According to one of the laws of catalytic action in the homogeneous system. The reaction velocity in other words the velocity constant, is proportional to the quantity of catalyser, provided that the concentration of the substrate remains constant.[32]

As to the law in the case of enzymes, various conflicting statements have been made.

Some observers have found that the reaction velocity is proportional to the quantity of enzyme, but others have found that it is not proportional and the specific activity, i., e., the activity per unit amount of enzyme is less in the case of high concentration of enzyme than in the case of lower ones.[33]

Nelson and Vosburgh[34] investigated on this relation with invertase and Van Slyke and Cullen with ureas and found that, in each case, the reaction velocity was proportional to the quantity of enzyme.

Hedin (1905),[35] found that, in the case of trypsin, similar relationship as above was obtained, when the substrate was in excess.

E. Schütz and Borissov (1885)[36] have gone so far as to formulate a law, according to which, the quantity of substrate digested by pepsin is proportional to the square root of the product of the quantity of enzyme and the time of digestion, as the following formula shows :—

$$X=K\sqrt{PT}$$

where, X=the quantity of substrate digested by the quantity P of pepsin during the time T.

K=constant.

In the case of castor oil lipase, as investigated by Jalander (1911),[37] the square root law is only approximately obeyed.

Kjeldahl (1879)[38] had already published curves and figures showing this variation of the ratio of enzyme concentration to the activity in different stages of the reaction, viz., first, linear ; then exponential ; and finally, again linear. He also showed that the curve of the velocity of reaction had the same form when the enzyme and the substrate were in a certain proportion to one another.

According to Bayliss (1919),[39] these discrepant rules may all be

correct, but that they apply to different relative concentrations of enzyme and substrate, or, in other words, to different stages of reaction, when this begins with relative excess of substrate.

When the enzyme is in considerably smaller concentration than the substrate, the velocity of the reaction is in direct linear proportion to the quantity of enzyme present, as the whole of it enters into effective combination with substrate.

As the concentration of the substrate diminishes, another law begins to make its appearance, so that the greater quantities of enzyme have relatively less effect.

The so called "law" of Schütz and Borissov is one particular case of this relationship.

In his experiment, trypsin was used as enzyme and 2.5% solution of ammonium caseinate as substrate and the results above stated were obtained by the determination of the change in the electrical conductivity.

Philoche (1908),[40] in an exhaustive work on amylase and maltase, gives an empirical formula to express the relation of the activity of these enzymes to their concentration as follows:—

$$X = BC - AC^2$$

where, X being the activity, C the concentration of enzyme, B and A constants. This is practically a case of the general exponential law of absorption.

The general review of the investigations which have been carried out on the relationship of the activities of various kinds of enzymes to their quantities is as above stated. In the case of papain, this relationship does not seem to have been fully investigated. Therefore, the author carried out the following experiment on the casein-splitting action with various amounts of papain.

Experimental process

(a) Preparation of 2% casein solution.

Ten g. of casein (calculated as water free substance) were taken into a 1 L. porcelain basin and to it were added 300 cc. of distilled water and 20 cc. of N/1 NaOH solution. The mixture was kept on a water bath at a temperature of 70°–80°, with constant stirring, until it became a clear solution, and then, cooled and neutralized with N/10 HCl solution, using phenolphthalein as indicator and made up to 500 cc. with water.

(b) Preparation of 0.05% papain solution.

0.05 g. of papain were dissolved in 50 cc. of water by keeping it at 40° for 30 minutes in a thermostat, and then, made up to 100 cc. with water after cooling. Thus a fairly clear solution was obtained, but in the present experiment, it was used after filtration.

(c) Process of digestion

Twenty five cc. of 2% casein solution were placed in a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks and to them were added, various amounts of 0.05% papain solution and water as in the Table (I), making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was, then, allowed to digest for 2 hours at 40° in a constant temperature bath. In order to prevent evaporation of water, each flask was corked with a cork in which was inserted a long glass tube.

On the other hand, 5 cc. of N/1 HCl solution and 25 cc. of 20% Na_2SO_4 solution were prepared, as precipitant, in a series of beakers.* When the process of digestion was finished, the mixture in each flask was poured off into each beaker prepared as above in order to stop the action ef enzyme as well as to precipitate the casein undigested. The precipitate of the undigested casein was washed with 5% Na_2SO_4 solution and the total nitrogen of which was determined by the Kjeldahl's method.

The precipitate was introduced into a 500 cc. Kjdldahl's flask, mixed with 10 cc. of concentrated H_2SO_4 salution, 1 drop of mercury, and boiled for several hours till it was thoroughly decomposed. Then, the flask was allowed to cool; after which the content was carefully diluted with water, making each total volume up to 250 cc. and 100 cc. of which were put into a distillation flask for the determination of the nitrogen. In each receiver of the distillate, 20 cc. of N/5 H_2SO_4 solution were placed and the N/5 H_2SO_4 solution partly neutralized in each receiver was titrated by means of N/5 NaOH solution, using congo red as indicator and from the results of which, cc. of N/5 NaOH solution corresponding to the casein-N digested was calculated.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (I).

---

* According to the preliminary examination, 5 cc. of N/1 HCl solution and 25 cc. of 20% Na_2SO_4 solution were sufficient to stop the action of 50 cc. 0.1% papain solution.

TABLE (I)

The quantities of casein *N* digested by various amounts of papain.
The length of time of digestion = 2 hr. + 15 min.
The temperature of digestion = 40°C.

No.	c.c. of 2% casein solution	c.c. of 0.05% papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (= a)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested (A = (20 − a) 2.5)	c.c. of N/5 NaOH solution corresponding to the total casein-N digested (19.250 − A)
1	25	0 boiled	125	12.30	19.250	0
2	25	10	115	12.30	19.250	0
3	25	1	124	15.95	17.625	1.625
4	25	2	123	13.60	16.000	3.250
5	25	3	122	14.20	14.500	4.750
6	25	4	121	14.80	13.000	6.250
7	25	5	120	15.45	11.375	7.875
8	25	6	119	16.05	9.875	9.375
9	25	7	118	16.50	8.750	10.500
10	25	8	117	16.95	7.625	11.625
11	25	9	116	17.35	6.625	12.625
12	25	10	115	17.75	5.625	13.625
13	25	15	110	18,70	3.250	16.000
14	25	20	105	19.05	2.375	16.875
15	25	30	95	19.20	2.000	17.250
16	25	40	85	19.25	1.875	17.375
17	25	50	75	19.25	1.875	17.475
18	25	100	25	19.50	1.250	18.000

From the results it is seen that in the case of digestion at 40°, using 25 cc. of 2% casein solution as substrate, the reaction velocity (the quantity of casein digested during 2 houre in this case) is directly proportional to the concentration of papain, provided that 0.05% papain solution is used in a range from 1 cc. to 10 cc.

However, in the case of using more than 10 cc. of 0.05% papain solution, the reaction velocity is not proportional to the concentration of papin; and though the papin solution is ever increased, the increasing degree of that reaction velocity becomes gradually less, and finally

reaches its equilibrium condition, the reaction velocity remaining always constant, without increasing any more.

The reason of why the increasing degree of the reaction velocity diminishes, while the quantity of papain solution used increases, is probably due to the fact that, although the reaction volocity of the one had reached its equilibrium condition at first, and stopped, the reaction velocity of the other still proceeds without reaching its equilibrium condition and consequently, the latter approaches the former more closely. The Table (II) shows the deviation of constant K calculated from the formula of the Schütz's law.

TABLE (II)

Constant K calculated from the Schültz's formula $X=K\sqrt{P.\ t.}$ (log. K=log. X–1/2 log. P–1/2 log. t).

No.	Time (hr.)	P	X	Log. K	K
1	0	0	0	0	0
2	2	1	1.625	0.06034	1.14905
3	2	2	3.250	0.21085	1.62500
4	2	3	4.750	0.28762	1.93918
5	2	4	6.250	0.34434	2.20974
6	2	5	7.875	0.39625	2.49029
7	2	6	9.375	0.43238	2.70631
8	2	7	10.500	0.44813	2.80627
9	2	8	11.625	0.46334	2.90627
10	2	9	12.625	0.47360	2.97578
11	2	10	13.625	0.48382	3.04664
12	2	15	16.000	0.46556	2.92120
13	2	20	16.875	0.42622	2.66819
14	2	30	17.250	0.34772	2.22700
15	2	40	17.375	0.28828	1.94214
16	2	50	17.375	0.23982	1.73708
17	2	100	18.000	0.10476	1.27279

(III). On the Reaction Velocity in the Casein-splitting Action of Papain with Special Reference to the Velocity Constant

According to one of the laws of catalytic action in the homogeneous system, the reaction velocity at a moment is proportional to the

concentration of the substrate reacting at that moment[41] provided that the quantity of catalyzer remains constant as stated before.

Accordingly, in the case of monomolecular reaction, the rection velocity constant K is to be expressed[42] by either of the following formulae.

$K_1=(1/t)$ Ln. $a/(a-x)$,
i.e., $0.4343\ K_1=(1/t)$ Log. $a/(c-x)=K$ .... (1)
$K_2=[1/(t_2=t_1)]$ Ln. C_1/C_2,
i.e., $0.4343\ K_2=[1/(t_2-t_1)]$ Log. $C_1/C_2,=K$ .... (2)

Where, t, t_1, and t_2=the times which have elasped since the beginning of the reaction, a=the initial concentration of the substrate, x=the amount of the substrate changed during the time t, C_1 and C_2=the concentrations of the substrate at the times, t_1 and t_2, respectively, and the formula (2) was derived from the formula (1).

However, in the general case of the catalytic action by enzyme, the law of mass action is not strictly applicable and the reaction velocity is not proportional to the concentration of the substrate reacting at that moment, even when the quantity of catalyzer remains constant.

Consequently, the constant K in the above formulae gradually increases or decreases[43] as the reaction proceeds.

For example, V. Henri (1903) obtained a steady rise on invertase, Frankland Armstrong (1919), a steady fall on lactase, and Bayliss, a marked diminution on trypsin, in the values of constant K, while, on papain, no experimental result to show the values of constant K seems to have been obtained. Therefore, the author carried out the following experiment on this subject.

Experimental process

Twenty five cc. of 2% casein solution were placed in a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks and to them were added definite amounts of 0.05% papain solution and water as in the Tables, (III) (A), (III) (B), (III) (C), making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was allowed to digest at 40° in a constant temperature bath, during various lengths of time* as in the table above stated. The

* The temperature of the contents in each Erlenmeyer's flask reached 40°C within 15 minutes in the water bath at 40°C. So this point was taken as a standard of measuring the lengths of time of digestion. This relationship was also the same in the following various tables.

further detailed process is just the same as in the case of the experiment (11).

Experimental results

Results obtained from the above experiments are given in the Tables, (III) (A), (III) (B), (III) (C), and illustrated in curves in Fig. (II).

TABLES, (III) (A), (III) (B), (III) (C)

The quantities of casein *N* digested by papain during various lengths of time.

(III) (A). In the case when 3 cc. of 0.05% papain solution were used.

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % of papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated(=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested (*N*=(20−*a*) 2.5)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested (19.375−*A*)
1	Control.	25	0	125	12.25	19.375	0
2	15	25	3	122	12.70	18.250	1.125
3	20+15	25	3	122	13.00	17.500	1.875
4	40+15	25	3	122	13.30	16.750	2.625
5	60+15	25	3	122	13.60	16.000	3.375
6	80+15	25	3	122	13.90	15.250	4.125
7	100+15	25	3	122	14.20	14.500	4.875
8	120+15	25	3	122	14.50	13.750	5.625
9	140+15	25	3	122	14.80	13.000	6.375
10	160+15	25	3	122	15.10	12.250	7.125
11	180+15	25	3	122	15.40	11.500	7.875
12	200+15	25	3	122	15.70	10.750	8.625
13	220+15	25	3	122	16.00	10.000	9.375
14	240+15	25	3	122	16.30	9.250	10.125
15	260+15	25	3	122	16.60	8.500	10.875
16	280+15	25	3	122	16.80	8.000	11.375
17	300+15	25	3	122	16.90	7.750	11.625

TABLE (III) (B)

In the case when 5 cc. of 0.05% papain solution were used.

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated(=a)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested (19.375−A)
1	Control.	25	0	125	12.25	19.375	0
2	15	25	5	120	12.80	18.000	1.375
3	20+15	25	5	120	13.25	16.875	2.500
4	40+15	25	5	120	13.70	15.750	3.625
5	60+15	25	5	120	14.15	14.625	4.750
6	80+15	25	5	120	14.60	13.500	5.875
7	100+15	25	5	120	15.05	12.375	7.000
8	120+15	25	5	120	15.50	11.250	8.125
9	140+15	25	5	120	15.95	10.125	9.250
10	160+15	25	5	120	16.40	9.000	10.375
11	180+15	25	5	120	16.85	7.875	11.500
12	200+15	25	5	120	17.30	6.750	12.625
13	220+15	25	5	120	17.65	5.875	13.500
14	240+15	25	5	120	17.90	5.250	14.125
15	260+15	25	5	120	18.10	4.750	14.625
16	280+15	25	5	120	18.30	4.250	15.125
17	300+15	25	5	120	18.40	4.000	15.375

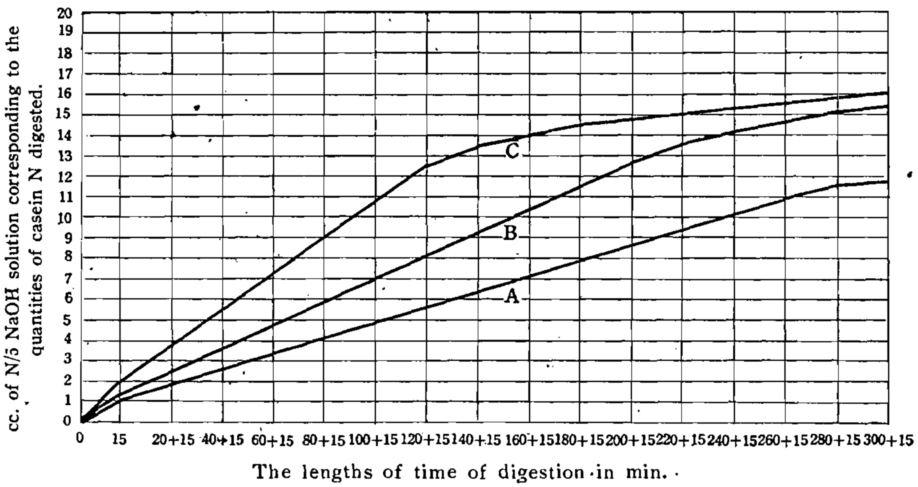
TABLE (III) (C)

In the case when 7 cc. of 0.05% papain solution were used.
The length of time of digestion
=as noted in the following table.
The temperature of digestion=40°C.

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated(=a)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein N digested (19.375−A)
1	Control.	25	0	125	12.250	19.375	0
2	15	25	7	118	13.050	17.375	2.000
3	20+15	25	7	118	13.750	15.625	3.750
4	40+15	25	7	118	14.450	13.875	5.500
5	60+15	25	7	118	15.150	12.125	7.250
6	80+15	25	7	118	15.850	10.375	9.000
7	100+12.	25	7	118	16.550	8.625	10.750

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated($=a$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)\,2.5$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested ($19.375-A$)
8	120+15	25	7	118	17.250	6.875	12.500
9	140+15	25	7	118	17.650	5.875	13.500
10	160+15	25	7	118	17.850	5.375	14.000
11	180+15	25	7	118	18.050	4.875	14.500
12	200+15	25	7	118	18.150	4.625	14.750
13	220+15	25	7	118	18.250	4.375	15.000
14	240+15	25	7	118	18.350	4.125	15.250
15	260+15	25	7	118	18.450	3.875	15.500
16	280+15	25	7	118	18.550	3.625	15.750
17	300+15	25	7	118	18.650	3.375	16.000

Fig. II.



The results show that in the case of the present experiment, the degree of the curvature of the reaction-velocity-curves is very small and makes nearly straight lines in the main part of the reaction, i.e., during which, the law of mass action is not strictly applicable and the reaction velocity gradually diminishes though slightly, but not in proportion to the concentration of the substrate, which diminishes as the reaetion goes on.

However, it is to be noticed here, that the degree of the curva-

ture of these reaction-velocity-curves is gradually increased, as the reaction goes on near the equillbrium condition.

In the Tables, (IV) (A), (IV) (B), (IV) (C), is calculated from the above result, the deviation of constant K in the formula of monomolecular reaction and is illustrated in curves in Fig. (III).

TARLES, (IV) (A), (IV) (B), (IV) (C)

Constant K calculated from the formula of monomolecular reaction.

$K=0.4343\ K_1=1/t \log. a/a-x.$

TABLE (IV) (A)

No.	Time (min.)	a	$a-x$	Log. $a/(a-x)$	$1/t$ Log. $a/(a-x)$ =0.4343 K
1	0	19.375	0	0	0
2	15	19.375	18.250	0.02598	0.00173
3	35	19.375	17.500	0.04420	0.00126
4	55	19.375	16.750	0.06323	0.00115
5	75	19.375	16.000	0.08312	0.00111
6	95	19.375	15.250	0.10397	0.00109
7	115	19.375	14.500	0.12587	0.00109
8	135	19.375	13.750	0.14894	0.00110
9	155	19.375	13.000	0.17330	0.00112
10	175	19.375	12.250	0.19910	0.00114
11	195	19.375	11.500	0.22654	0.00116
12	215	19.375	10.750	0.25583	0.00119
13	235	19.375	10.000	0.28724	0.00122
14	255	19.375	9.250	0.32110	0.00126
15	275	19.375	8.500	0.35782	0.00130
16	295	19.375	8.000	0.38415	0.00130
17	315	19.375	7.750	0.39794	0.00126

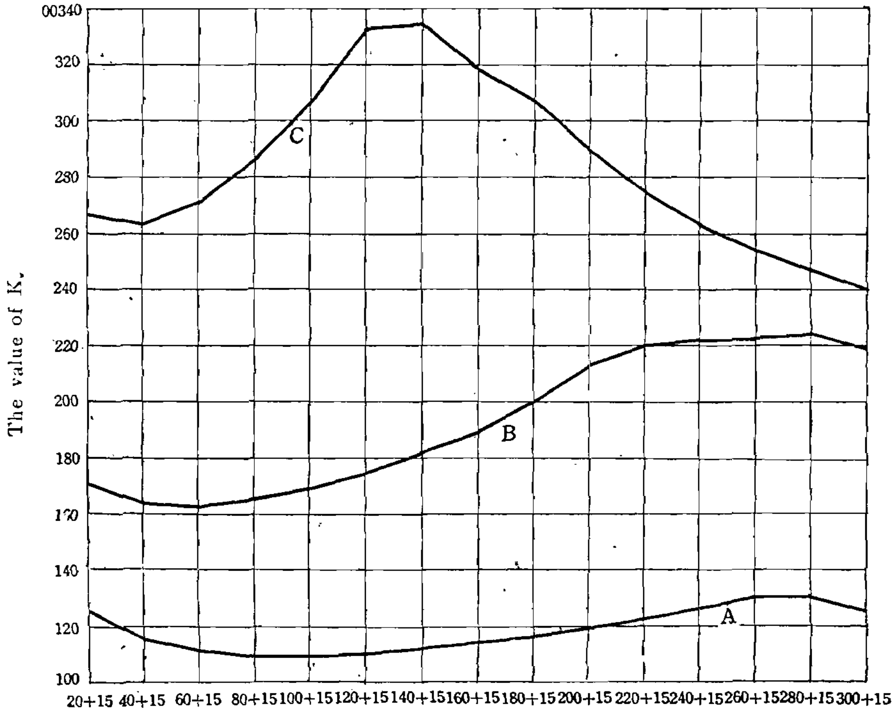
TABLE (IV) (B)

No.	Time (min.)	a	$a-x$	Log. $a/(a-x)$	$1/t$ Log. $a/(a-x)$ =0.4343 K
1	0	19.375	0	0	0
2	15	19.375	18.000	0.03192	0.00213
3	35	19.375	16.875	0.06000	0.00171
4	55	19.375	15.750	0.08996	0.00164
5	75	19.375	14.625	0.12214	0.00163
6	95	19.375	13.500	0.15691	0.00165
7	115	19.375	12.375	0.19470	0.00169
8	135	19.375	11.250	0.23609	0.00175
9	155	19.375	10.125	0.28185	0.00182
10	175	19.375	9.000	0.33300	0.00190
11	195	19 375	7.875	0.39099	0.00200
12	215	19.375	6.750	0.45794	0.00213
13	235	19.375	5.875	0.51823	0.00220
14	255	19.375	5.250	0.56708	0.00222
15	275	19.375	4.750	0.61055	0.00222
16	295	19.375	4.250	0.65885	0.00223
17	315	19.375	4.000	0.68518	0.00218

TABLE (IV) (C)

No.	Time (min.)	a	$a-x$	Log. $a/(a-x)$	$1/t$ Log. $a/(a-x)$ $=0.4343\ K$
1	0	19.375	0	0	0
2	15	19.375	17.375	0.04732	0.00315
3	35	19.375	15.625	0.09342	0.00267
4	55	19.375	13.875	0.14506	0.00264
5	75	19.375	12.125	0.20356	0.00271
6	95	19.375	10.375	0.27125	0.00286
7	115	19.375	8.625	0.35148	0.00306
8	135	19.375	6.875	0.44997	0.00333
9	155	19.375	5.875	0.51823	0.00334
10	175	19.375	5.375	0.55686	0.00318
11	195	19.375	4.875	0.59927	0.00307
12	215	19.375	4.625	0.62213	0.00289
13	235	19.375	4.375	0.64626	0.00275
14	255	19.375	4.125	0.67192	0.00263
15	275	19.375	3.875	0.69897	0.00254
16	295	19.375	3.625	0.72793	0.00247
17	315	19.375	3.375	0.75897	0.00241

Fig. III.



As will be clearly seen from the Fig. (III), the value K corresponding to the constant increases gradually as the reaction proceeds.

(IV) On the Influence of the Concentration of Casein upon the Casein-splitting Action of Papain

In the previous experiment, the author found out that the degree of the curvature of the reaction-velocity-curves of the casein splitting action of papain is very small and makes nearly a straight line in the main part of the reaction, i.e., during which, the law of mass action is not strictly applicable and the reaction velocity gradually diminishes though slightly, but not in proportion to the concentration of the substrate, which diminishes as the reaction goes on.

In ordor to give further verification to this fact, the auther carried out the following experiment on the velocity curves, using casein solutions of various concentrations as substrate from the beginning of the reaction.

Experimental process

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, as in the Table (V), definite amounts of 2% casein solution, 0.05% papain solution and water, making each total volume 150 cc., and the mixture in each flask was allowed to digest at 40° during various lengths of time as in the table above mentioned. Further detailed process is just the same as in the case of the experiment (II). Tne purpose of this experiment was to compare reaction-velocity-curves in the various concentrations of casein as given by the following three cases :—

(a) 35 cc. of 2% casein solution contained in the total volume 150 cc.

(b) 25 cc. of 2% casein solution contained in the total volume 150 cc.

(c) 15 cc. of 2% casein solution conlained in the total volume 150 cc.

Experimental results

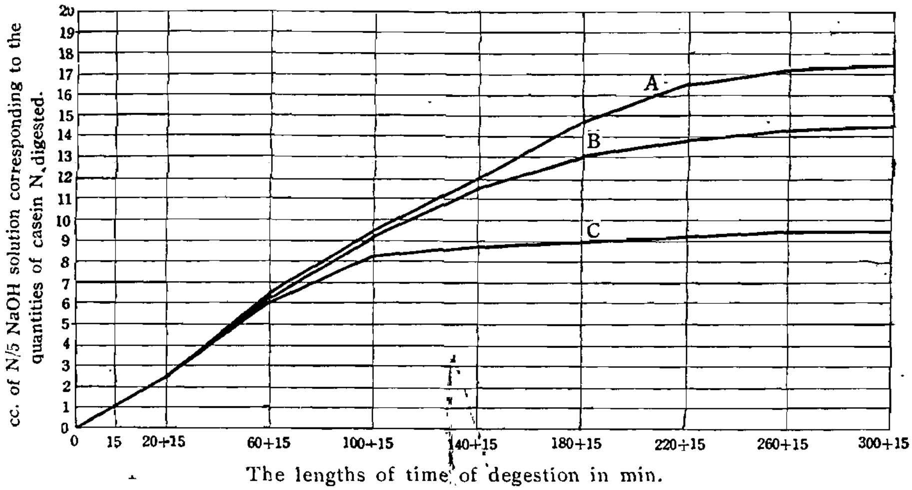
Results obtained from the above experiment are given in the Table (V) and illustrated in curves in Fig. (IV).

Table (V)

The quantities of casein N digested by papain in various concentrations of casein, during various lengths of time.

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated($=a$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested
	Control.						
1	300+15	35	0	115	8.40	29.000	0
2	15	35	5	110	8.80	28.000	1.000
3	20+15	35	5	110	9.40	26.500	2.500
4	60+15	35	5	110	11.00	22.500	6.500
5	100+15	35	5	110	12.20	19.500	9.500
6	140+15	35	5	110	13.20	17.000	12.000
7	180+15	35	5	110	14.30	14.250	14.750
8	220+15	35	5	110	15.00	12.500	16.500
9	260+15	35	5	110	15.30	11.750	17.250
10	300+15	35	5	110	15.40	11.500	17.500
	Control.						
11	300+15	25	0	125	11.70	20.750	0
12	15	25	5	120	12.10	19.750	1.000
13	20+15	25	5	120	12.70	18.250	2.500
14	60+15	25	5	120	14.20	14.500	6.250
15	100+15	25	5	120	15.40	11.500	9.250
16	140+15	25	5	120	16.30	9.250	11.500
17	180+15	25	5	120	16.90	7.750	13.000
18	220+15	25	5	120	17.20	7.000	13.750
19	260+15	25	5	120	17.40	6.500	14.250
20	300+15	25	5	120	17.50	6.250	14.500
	Control.						
21	300+15	15	0	135	15.00	12.500	0
22	15	15	5	130	15.40	11.500	1.000
23	20+15	15	5	130	16.00	10.000	2.500
24	60+15	15	5	130	17.40	6.500	6.000
25	100+15	15	5	130	18.30	4.250	8.250
26	140+15	15	5	130	18.50	3.750	8.750
27	180+15	15	5	130	18.60	3.500	9.000
28	220+15	15	5	130	18.70	3.250	9.250
29	260+15	15	5	130	18.80	3.000	9.500
30	300+15	15	5	130	18.80	3.000	9.500

Fig. IV.



In comparing these three reaction-velocity-curves, solutions of various casein concentrations were used as substrate, from the beginning of the reaction, [a, b, c, in Fig. (IV)], and the author has reached the following conclusion.

In the first stages of each reaction, these three reaction-velocity-curves run very closely with one another, consequently, when these points, in each curve, corresponding to the same value on the abscissa, are compared, it is clearly seen that, in these stages, the reaction velocity in the case of lower casein concentration is less though very slightly than in the case of higher casein concentration.

This fact verifies the conclusion obtained in the previous experiment (III), that the reactioh velocity does gradually increase though very slightly, but not in proportion to the casein concentration.

However, as each reaction approached the later stages, the intervals between these three curves were gradually increased. This is probably due to the fact that, in the case of lower casein concentration such as (c), the reaction reaches its equilibrium condition comparatively quicker than in the case of higher casein concentration auch as (a), its reaction having been stopped; while, in the case of higher casein concentration such as (a), the reaction reaches its equilibrium condition comparatively slower than in the case of lower casein concentration such as (c), its reaction being still continued.

(V) On the Influence of the Temperature of Digestion upon the Casein-spilitting Action of Papain with a Special Reference to the Temperature Coefficients

As a general rule, chemical reactions are increased very markedly by the rise of temperature. With regard to this influence of the temperature upon the chemical reactions, following equations are proposed[44] by Van't Hoff, Arrhenius, D. M. Kooy, respectively :—

d Ln. $K/d\ T=A/T_2+B$ .... Van't Hoff............ (1)
d Ln. $K/d\ T=A/T_2$ .... Arrhenius .... (2)
d Ln. $K/d\ T=(A+BT)/T_2$...... D. M. Kooy .... (3)

where, K=the velocity constant,
T=the temperature,
A and B=constants.

Integrating above three equations,

Ln. $K=-A/T+BT+C$ .... (1′)
Ln. $K=-A/T+C$.. (2′)
Ln. $K=A/T+B$ Ln. $T+C$................................ (3′)

where, A, B, and C are constants in each formula respectively. The ratio of the velocity constants, K_1 and K_2, at different temperatures, T_1 and T_2, is obtained from each of the above formula as follows :—

$$\text{Ln.}\frac{K_1}{K_2}=(T_1-T_3)\left(\frac{A}{T_1T_2}+B\right),$$

$$\text{Ln.}\frac{K_1}{K_2}=(T_1-T_2)\frac{A}{T_1T_2},$$

$$\text{Ln.}\frac{K_1}{K_2}=A\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}+BLn\frac{T_1}{T_2}.$$

From each of the above equations, it is clearly seen that, when (T_1-T_2) is constant, i.e., the difference between these two temperatures is constant, the ratio of the velocity constants, K_1 and K_2, at these two different temperatures becomes smaller as these temperatures become higher.

In this case, when $T_1=t$, and $T_2=t+10$, $K_{(t+10)}/K_t$ is commonly called as the "temperature coefficient" and the value of which is generally[45] 2–3, according to the results obtained on the various chemical reactions.

In the case of the catalytic action by enzyme, the change of the temperature coefficient by rise of temperature is somewhat different from that in the case of the general chemical reactions, owing to the fact that, in this case, there accompanies the destruction of enzyme besides the increase of the reaction velecity by rise of temperature.

According to Tamman,[46] the temperature coefficient for emulsin is 7.14 between 60°–70°.

According to Bayliss,[4] the temperature coefficient for trypsin in 5.3 between 20°–30°.

According to H. Euler and Beth of Ügglas (1910),[47] the temperature coefficient of invertase is actually lower than that of inversion by acids, in fact, less than one half that of the latter; the same statement applies also to the action of lipase and of maltase when compared with the hydrolysis, by acid, of ethyl butyrate and of maltose respectively.

The result of the investigations which have been carried out on the temperature coeffieients in the case of the catalytic action by enzyme is as above stated. While, on papain, no detailed experimental result of this kind seems to have been obtained. Therefore, the author carried out the following experiment on this subject.

(A) Preliminary experiment

Casein-splitting action of papain reaches its equilibrium condition after a certain length of time of digestion and after that, its reaction does not go on further, no matter, how long the time of digestion may be taken. Therefore, in order to compare its reaction velocities at various temperatures, the length of time of digestion must be preferred so as not to reach its equilibrium condition in any reactions at those temperatures. For this purpose, the author found, at first, the optimum temperature for casein-splitting action of papain to be approximately at 80° in the conditions named and then, preferred the length of time of digestion for the present experiment not to reach the equilibrium condition by determining, in the following preliminary experiment, the reaction-velocity-curve at that optimum temperature.

Process of the preliminary experiment

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's-flasks, were placed 25 cc. of 2% casein solution, 5 cc. of 0.01% papain solution and water, making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was allowed to

digest at 80°C in a constant temperature bath, during various lengths of time as in the Table (VI) (A). Further detailed process is just the same as in the case of the experiment (II).

Results of the preliminary experiment

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VI) (A).

TABLE (VI) (A)

The quantities of casein *N* digested by papain during various lengths of time at the optimum temperature (80°C.).

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.01 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated(=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested ($19.50-A$)
	Control.						
1	120+15	25	0	125	12.20	19.500	0
2	15	25	5	120	13.10	17.250	2.250
3	20+15	25	5	120	13.70	15.750	3.750
4	40+15	25	5	120	14.10	14.750	4.750
5	60+15	25	5	120	14.40	14.000	5.500
6	80+15	25	5	120	14.70	13.250	6.250
7	100+15	25	5	120	15.00	12.500	7.000
8	120+15	25	5	120	15.10	12.250	7.250

According to the result obtained, (1 hr. + 15 min,) is preferred to be taken as the length of time of digestion for the present experiment.

(B) Main experiment

Experimental process

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution, 5 cc. of 0.01% papain solution and water, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was allowed to digest for (1 hr. + 15 min.) in a constant temperature bath at various temperatures as in the Table (VI) (B) respectively. Further detailed process is just the same as in the case of the experiment (II).

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VI) (B) and the temperature coefficients calculated are shown in the table (VII).

TABLE (VI) (B)

The quantities of casein N digested by papain at various temperatures of digestion.

No.	Temperature of digestion	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.01 % papain solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated(=a)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested (19.50−A)
1	Control. 40°	25	0	125	12.20	19.500	0
2	20°	25	5	120	12.20	19.500	0
3	40°	25	5	120	12.30	19.250	0.250
4	50°	25	5	120	12.60	18.500	1.000
5	60°	25	5	120	13.35	16.625	2.875
6	70°	25	5	120	14.30	14.250	5.250
7	75°	25	5	120	14.80	13.000	6.500
8	80°	25	5	120	15.00	12.500	7.000
9	85°	25	5	120	14.80	13.000	6.500
10	90°	25	5	120	13.90	15.250	4.250
11	95°	25	5	120	13.40	16.500	3.000
12	Control. 95°	25	0	125	12.60	18.500	1.000

TABLES (VII)

Temperature coefficients at various ranges of temperature.

$K_{(t+10)}/K_t$	Temperature coefficients
K_{50}/K_{40}	4.000
K_{60}/K_{50}	2.875
K_{70}/K_{60}	1.826
K_{80}/K_{70}	1.333
K_{90}/K_{80}	0.607

The results show that:—

(1) Casein-splitting action of papain is influenced very much by the temperature of digestion.

(2) Temperature coefficients at various ranges of temperture are calculated and shown in the Table (VII) and illustrated in a curve in Fig. (VII). Comparing those temperature coefficients:—

$$K_{50}/K_{40} > K_{60}/K_{50} > K_{70}/K_{60} > K_{80}/K_{70} > 1 > K_{90}/K_{80}.$$

i.e., the temperature coefficients in this case becomes smaller as the range of temperature becomes higher. This fact agrees with that shown by the equations which were proposed by the various authors.

(3) The optimum temperature in this case is 80°C. But, it is to be noticed that the action of papain is gradually retarded as the temperature of digestion rises. Consequently, the optimum temperature is a point at which the algebraic sum of the acceleration of reaction velocity by rise of temperature and the retardation of reaction velocity owing to the destruction of papain by rise of temperature expresses maximum intensity of casein decomposition and is not absolutely a point at which the temperature is optimum for papain itself.

Therefore, this optimum temperature should also vary somewhat by the lengths of time of digestion.

(VI) On the Influence of the Concentration of H-ions upon the Casein-sblitting Action of Papain

Enzymes, being generally colloids, are very sensitive to the action of electrolytes,[48] i. e., their action is generally accelerated in lower concentrations, and retarded in higher concentrations, of an electrolyte.

A remarkable case of this kind is that of H-ions, and on this subject many investigations have been made on various kinds of enzymes.[49]

Investigations which have been carried out on papain on this subject are as stated already in the introduction. But they do not sufficiently elucidate in detail the influence of the concentration of H-ions upon the casein-splitting action of papain, so it seems rather necessary to make a further study on this subject. Thus, the author has carried out the following experiment for this purpose. In order to obtain a definite H-ion concentration and keep it stable, buffer mixtures i. e., mixed solutions of acids, bases, and salts are commonly used. As the

constituents of these buffer mixtures might sometimes have a certain influence upon the action of enzyme, the author has adopted the following method of investigation.

At first, the influence of various concentrations of free HCl solution upon the casein-splitting action of papain was determined. Secondly, the influence of various concentrations of NaOH solution upon the same action was determined. And then, the influence of various concentrations of NaCl and KCl solutions upon the same actions was determined respectively, proving that neither Cl-ions nor Na-ions have any marked influence upon the same action in the range of concentrations tested H-ion concentrations of the solution at several important points were determined by the electrical measurements using Type K potentiometer.

(A) Influence of various concentrations of HCl solution

(a) In the case of using 25 cc. of 2% casein solution

Experimental process

Twenty five cc. of 2% casein solution were placed in a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks and to them were put, as in the Table (VIII) (Aa), various amounts of *N*/5 and *N*/50 HCl solution, various amounts of water and 5 cc. of 0.05% papain solution, making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was allowed to digest at 40° in a constant temperature bath for (2 hr.+15 min). Further detailed process is just the same as in the case of the experiment (II).

As precipitant, besides having added 5 cc. of *N*/1 HCl solution and 25 cc. of 20% Na_2SO_4 solution, a sufficient quantity of *N*/5 or *N*/50 NaOH solution was added in this case in order to neutralize the acidity of each digested solution.

Some mixtures in a series of Erlenmeyer's flasks gave turbidity before digestion, owing to the HCl solution added. Therefore, these conditions of turbidity were also noted in the table.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VIII) (Aa).

TABLE (VIII) (Aa)

The quantities of casein *N* digested by papain in various concentrations of HCl solution in the case of using 25 c.c. of 2% casein solution as substrate.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of HCl solution	c.c. of H_2O	Condition of each mixed sample before digestion	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested (*A*=(20−*a*)2.5)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested (19.000−*A*)
1	25	5	*N*/5 10	110		12.40	19.000	0
2	25	5	8	112		12.40	19.000	0
3	25	5	6	114		12.40	19.000	0
4	25	5	*N*/50 50	70		13.20	17.000	2.000
5	25	5	40	80	No turbidity.	13.95	15.125	3.875
6	25	5	30	90	Slightly turbid.	14.70	13.250	5.750
7	25	5	20	100	Most turbid, producing viscous white ppt.	16.70	8.250	10.750
8	25	5	18	102	Turbidity being increased.	17.60	6.000	13.000
9	25	5	16	104	No turbidity.	18.00	5.000	14.000
10	25	5	14	106		18.10	4.750	14.250
11	25	5	12	108		18.15	4.625	14.375
12	25	5	10	110		18.20	4.500	14.500
13	25	5	8	112		18.00	5.000	14.000
14	25	5	6	114		17.70	5.750	13.250
15	25	5	4	116		17.10	7.250	11.750
16	25	5	2	118		16.50	8.750	10.250
17	25	5	0	120		14.90	12.750	6.250
18	25	0	*N*/5 10	115		12.40	19.000	0
19	25	0	0	125		12.40	19.000	0

From the results stated above, we can see the following facts:

(1) Casein-splitting action of papain is accelerated by a definite range of HCl concentrations. An optimun HCl concentration is in the case of containing 10 cc. of *N*/50 HCl solution in the total volume 150 cc., *PH* of which being 6.5.

(2) As the HCl concentration increases more than this optimum concentration, casein-splitting action af papain is gradually retarded more markedly. Especially, in the HCl concentration which gives to the casein solution used as substrate maximum turbidity, i. e., in the case of containing 20 cc. of *N*/50 HCl solution in the total volume 150 cc. (*PH*=5.7), the retarding action of the acid increases suddenly at once. In the concentrations more than this the retarding action of HCl increases very slowly with increasing amount of the acid and finally casein-splitting action of papain stops. In this experiment, it is in the case of containing 6 cc. of *N*/5 HCl solution in the total volume of 150 cc.

(3) As seen above, the retardation of HCl solution upon the casein-splitting action of papain shows a tendency to increase suddenly at once in the concentration which gives to the casein solution maximum turbidity. This is probably due to the physico-chemical change of casein, along with the retarding action of HCl itself.

(b) In the case of using 35 cc. of 2% casein solution

Experimental process

Experimental process in this case is just the same as in the case of (a) except that 35 cc. of 2% casein solution in the total volume 150 cc. were used instead of 25 cc.

Some mixture in a series of Erlenmeyer's flasks gave also turbidity before digestion as in previous experiment, owing to the HCl solution added. Therefore these conditions of turbidity were also noted in the table.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VIII) (Ab).

TABLE (VIII) (Ab)

The quantities of casein N digested by papain in various concentrations of HCl solution in the case of using 35 c.c. of 2% casein solution as substrate.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of HCl solution	c.c. of H_2O	Condition of each mixed sample before digestion	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated $(=a)$	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested $(A=(20-a)2.5)$	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested $(27.250-A)$
			$N/5$					
1	35	5	16	94		8.90	27.750	0
2	35	5	14	96		8.90	27.750	0
3	35	5	12	98		8.90	27.750	0
4	35	5	10	100		9.15	27.125	0.625
5	35	5	8	102		9.50	26.250	1.500
6	35	5	6	104	No turbidity.	9.95	25.125	2.625
			$N/50$					
7	35	5	50	60	*Slightly turbid.*	11.25	21.875	5.875
8	35	5	40	70	Turbid.	11.90	20.250	7.500
9	35	5	30	80	Most turbid, producing viscous white ppt.	10.40	24.000	3.750
10	35	5	28	82	Turbidity	13.00	17.500	10.250
11	35	5	26	84	Turbidity being increased.	15.40	11.500	16.250
12	35	5	24	86	No turbidity.	16.00	10.000	17.750
13	35	5	22	88		16.50	8.750	19.000
14	35	5	20	90		16.90	7.750	20.000
15	35	5	18	92		17.00	7.500	20.250
16	35	5	16	94		17.10	7.250	20.500
17	35	5	14	96		17.20	7.000	20.750
18	35	5	12	98		17.10	7.250	20.500
19	35	5	10	100		16.90	7.750	20.000
20	35	5	8	102		16.50	8.750	19.000
21	35	5	6	104		16.10	9.750	18.000
22	35	5	4	106		15.30	11.750	16.000
23	35	5	2	108		14.40	14.000	13.750
24	35	5	0	110		12.95	17.625	10.125
			$N/5$					
25	35	0	10	105		8.90	27.750	0
26	35	0	0	115		8.90	27.750	0

The table shows clearly the following facts:

(1) Casein-splitting action of papain is accelerated by a definite range of HCl concentration, and in it we find an optimum concentration. These facts are just the same as in the case of (a), but in this case, the optimum HCl concentration is at a point in which 14 cc. of *N*/50 HCl solution were contained in the total volume 150 cc, while, in the case of (a), it was at a point in which 10 cc. of *N*/50 HCl solution were contained in the total volume 150 cc. Thus, it is clearly seen that the optimum HCl concentration increases as the concentration of casein increases. This is probably due to the fact that the quantity of H-ions absorbed by casein increases as the concentration of casein increases, as is the case in *PH* in the digested solutions proved similary (*PH*=6,5) in both cases.

(2) As the HCl concentration increases more than the optimum HCl concentration, casein-splitting action of papain is gradually retarded more markedly, This fact is also just the same as in the case (a), but, in this case, a sudden change of retardation caused by HCl in the concentration which gives maximum turbidity to the casein solution is observed more clearly, and we can see a very marked abnormal change given to the papain-activity. This is at a point in which 30 cc. of *N*/50 HCl solution were contained in the total volume 150 cc., containing also 10 cc. of *N*/50 HCl solution more than in the case of (a).

This phemomenon is also due to the fact that the quantity of H-ions adsorbed by casein increases as the concentration of casein increases, showing the same *PH* (=5.7) of the digested solutions in both cases.

(B) Influence of various concentrations of NaOH solution

Experimental process

Experimental process in this case is just the same as in the case of (A) except that various quantities of *N*/5 and *N*/50 NaOH solutions were used instead of *N*/5 and *N*/50 HCl solutions.

Experimental results.

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VIII) (B).

Table (VIII) (B)

The quantities of casein N digested by papain in various concentrations of NaOH solution.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of NaOH solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated($=a$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)$ 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested ($19.000-A$)
			$N/50$				
1a	25	5	50	70	13.20	17.000	2.000
2a	25	5	40	80	13.00	17.500	1.500
3a	25	5	30	90	12.80	18.000	1.000
4a	25	5	20	100	12.60	18.500	0.500
5a	25	5	10	110	12.40	19.000	0
6a	25	5	8	112	12.40	19.000	0
7a	25	5	6	114	12.40	19.000	0
			$N/50$				
8	25	5	50	70	12.45	18.875	0.125
9	25	5	40	80	12.55	18.625	0.375
10	25	5	30	90	12.65	18.375	0.625
11	25	5	20	100	12.90	17.750	1.250
12	25	5	18	102	12.95	17.625	1.375
13	25	5	16	104	13.00	17.500	1.500
14	25	5	14	106	13.10	17.250	1.750
15	25	5	12	108	13.20	17.000	2.000
16	25	5	10	110	13.55	16.125	2.875
17	25	5	8	112	13.90	15.250	3.750
18	25	5	6	114	14.30	14.250	4.750
19	25	5	4	116	14.95	12.625	6.375
20	25	5	2	118	15.65	10.875	8.125
21	25	5	0	120	16.60	8.500	10.500
22	25	0	0	125	12.40	19.000	0
			$N/50$				
1b	25	0	50	75	13.20	17.000	2.000
2b	25	0	40	85	13.00	17.500	1.500
3b	25	0	30	95	12.80	18.000	1.000
4b	25	0	20	105	12.60	18.500	0.500
5b	25	0	10	115	12.40	19.000	0
6b	25	0	8	117	12.40	19.000	0
7b	25	0	6	119	12.40	19.000	0

As seen in the table, casein-splitting action of papain is retarded by various concentrations of NaOH solution.

In the present experiment, we have arrived to the following conclusions:

(a) In the range of concentrations containing 0–20 cc. of *N*/50 NaOH solution in the total volume 150 cc., that retarding action gradually increases as the concentration of NaOH solution increases.

(b) In the range of concentrations containing 20–50 cc. of *N*/50 NaOH solution in the total volume 150 cc., that retarding action makes no perceptible increase.

(c) In the range of concentrations containing 6–10 cc. of *N*/5 NaOH solution in the total volume 150 cc., casein-splitting action of papain is entirely stopped.

(d) In the concentrations containing more than 10 cc. of *N*/5 NaOH solution in the total volume 150 cc., casein begins to be digested again and the intensity of that digestion increases as the concentration of NaOH solution increases. However, this is not due to the action of papain but due to the hydrolysis of casein by NaOH solution. This fact is shown quite clearly by the result in the table above stated.

(C) Influence of various cancentrations of NaCl and KCl solutions.

Experimental process

Experimental process in this case is just the same as in the case of (A) except that various amounts of *N*/5 and *N*/50 NaCl as well as KCl solutions were used instead of *N*/5 and *N*/50 HCl solutions.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (VIII) (C).

In the range of the concentrations taken in the present experiment, casein-splitting action of papain receives no marked influence by the presence of NaCl or KCl. Consequently, in the experiments, (A) and (B), above stated, casein-splitting action of papain receives no influence by either Na-ions or Cl-ions, and the results obtained therefore, should be regarded, as expressing approximately the influence of H-ions as well as OH-ions upon the casein-splitting action of papain.

TABLE (VIII) (C)

The quantities of casein N digested by papain in various concentrations of NaCl as well as KCl solutions.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 00.5 % papain solution	c.c. of KCL or NaCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated(=a)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested (A=(20−a) 2.5)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested (19.000−A)
1	25	5	$N/1$ 10	110	14.40	14.000	5.000
2	25	5	$N/5$ 10	110	14.70	13.250	5.750
3	25	5	8	112	14.70	13.250	5.750
4	25	5	6	114	14.70	13.250	5.750
5	25	5	$N/50$ 50	70	14.70	13.250	5.750
6	25	5	40	80	14.70	13.250	5.750
7	25	5	30	90	14.70	13.250	5.750
8	25	5	20	100	14.70	13.250	5.750
9	25	5	18	102	14.80	13.000	6.000
10	25	5	16	104	14.80	13.000	6.000
11	25	5	14	106	14.80	13.000	6.000
12	25	5	12	108	14.80	13.000	6.000
13	25	5	10	110	14.80	13.000	6.000
14	25	5	8	112	14.80	13.000	6.000
15	25	5	6	114	14.80	13.000	6.000
16	25	5	4	116	14.90	12.750	6.250
17	25	5	2	118	14.90	12.750	6.250
18	25	5	0	120	14.90	12.750	6.250
19	25	0	0	125	12.40	19.000	0
20	25	0	$N/1$ 10	115	12.40	19.000	0

(VII) On the Question of the Formation of Amino acids by Papain in its Casein-splitting Action

On this question, many investigations were carried out by various authors, but the results obtained, did not, on the whole, agree with one another. Some authors, obtained a perceptible quantity of amino acids in the digestion products of proteins of papain, while others, did not perceive any quantity of amino acids in their experiments. (See

the introduction.) But, according to a thorough observation of all the literature stated above, it seems as though papain forms mainly albumoses and peptones in its degestion products of proteins, and its ability of forming amino acids is very weak and varies somewhat by (a) kinds of proteins, (b) lengths of digestion time, (c) heights of digestion temperature and (d) by the presence or absence of HCN or other antiseptics, etc. As the elucidation of this question is one of the very important problems in the physico-chemical investigation of casein-splitting action of papain, the following experiments have been carried out on this subject as follows:

Experimental process

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks were placed, as in the Table (IX), definite quantities of 2% casein solution, 0.05% papain solution, ($N/5$ KCN+$N/5$ HCl) neutral solution and $N/50$ HCl solution, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was digested for (2 hr.+15 min.) in a constant temperature bath at 40°C and 80°C respectively. Casein undigested in each flask was precipitated by the same method as before, and then, filtered and washed with 5% Na_2SO_4 solution. The filtrate obtained from each flask including washing was introduced into a 250 cc. measuring flask and made total volume 250 cc. with water. 100 cc. of the filtrate were taken from each flask as sample and the following two quantitative determinations were carried out:

(a) The quantity of amino N in 100 cc. of each filtrate was determined by the Sörensen's method and cc. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the quantity of amino N in the whole cc. of the filtrate was then calculated.

(b) A hundred cc. of each filtrate was hydrolysed completely in Erlenmeyer's flask by adding 120 cc. of conc. hydrochloric acid (38%) and boiling for 10 hours on the sand bath with reflux condenser. The content in each flask was, then, filtered and the residue washed thoroughly with water. The filtrate and the washing were introduced into a 250 cc. measuring flask and made the total volume 250 cc. with water. A hundred cc. of this solution was taken as sample and the quantity of amino N was determined by the Sörensen's method. Amount of $N/5$ NaOH solution corresponding to the quantity of amino N produced when the whole nitrogenous substances in the filtrate was hydrolysed, was then calculated.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (IX).

TABLE (IX)

The quantities of amino acids *N* formed during the digestion by papain.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of KCN *solution*	c.c. of HCL *solution*	c.c. of HCL *solution*	c.c. of H_2O	Temperature of digestion	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the amino *N* formed in the filtrate degested by papain	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total amino *N* formed by the total hydrolysis of the digested filtrate
1	25	0	0	0	0	125	40	0	0
2	0	20	0	0	0	130	40	0	0
3	25	20	0	0	0	105	40	0.75	10
4	25	20	*N*/50 10	*N*/50 10	0	85	40	0.75	10
5	25	20	*N*/50 10	*N*/50 10	*N*/50 10	75	40	0.75	10
6	25	0	0	0	0	125	80	0	0
7	0	20	0	0	0	130	80	0	0
8	25	20	0	0	0	105	80	0.75	10
9	25	20	*N*/50 10	*N*/50 10	0	85	80	0.75	10
10	25	20	*N*/50 10	*N*/50 10	*N*/50 10	75	80	0.75	10

This experiment has been carried out under the several combinations of most favorable conditions upon the casein-splitting action of papain, i.e.,

(a) in the presence of a certain quantity of HCN which gives a marked acceleration as will be stated in the following chapter.

(b) in the presence of quantities of HCN and H-ions which give a marked acceleration,

(c) under the combination of the conditions above stated and optimum temperature.

But, under whatever favorable conditions it may be, the quantity of amino N formed by papain in its casein-splitting action is very little, as seen in the table. When this quantity of amino N is compared with that of the total amino N obtained by the total hydrolysis of nitrogenous substances in the digested filtrate at the concentration of 20% HCl, the ratio was found to be 0.75/10.

Therefore, papain forms mainly polypeptides such as albumoses and peptones in its casein-splitting action and its ability of forming amino acids should be regarded as either very little or entirely negative.

Summary on the Fundamental Properties :—

Papain was prepared from the milky latex of the green fruits of papaya trees produced at Heitō, Formosa and purified by the method previously described. The fundamental properties of the casein-splitting action of papain were studied with this preparation. Results obtained are given in tables. Therefore, only important points are summarized as follows :

(1) The quantity of casein digested by papain during a unit time is directly proportional to the concentration of papain, in the range of the reaction which does not draw near its equilibrium condition. Schütz's law cannot be applied in this case.

(2) The curvature of the reaction-velocity-curves of the casein-splitting action of papain makes nearly straight lines, in the range of the reactions which do not approach their equilibrium conditions. Therefore, the law of mass action is not strictly applicable and the value K corresponding to the constant in the mono-molecular reaction increases gradually as the reaction proceeds.

(3) Comparing 3 velocity curves in the cases of using 3 various concentrations of casein as substrate from the beginning of each reaction, these curves were observed to be very near with one another, in the range of the reactions which do not draw near their equilibrium conditions. This shows the fact that the law of mass action is not strictly applicable also in this case as in the case (2),

(4) Comparing temperature-coefficients at various ranges of temperature on the casein-splitting action of papain, the following order is obtained :—

$$\frac{K_{50}}{K_{40}} > \frac{K_{60}}{K_{50}} > \frac{K_{70}}{K_{60}} > \frac{K_{80}}{K_{70}} > 1 > \frac{K_{90}}{K_{80}}$$

i.e., the temperature coefficients in this case becomes smaller as the range of temperature becomes higher. This fact agrees with that shown by the equations which were proposed by Van't Hoff, Arrhenius, and D.M. Kooy, respectively.

(5) The optimum temperature for the casein-splitting action of papain was fouud to be 80°C. But it is to be noticed that this optimum temperature may also vary somewhat by the lengths of time of digestion.

(6) The optimum hydrogen ion concentration for the casein-splitting action of papain was found to be at the point of $PH=6.5$.

(7) The *PH*-activity in the casein-splitting action of papain receives, at one time, a sudden abnormal change at the point of $PH=5.7$.

This is a point at which casein was precipitated producing maximum turbidity. Therefore, this abnormal change should be regarded as due to the physico-chemical change of casein caused by hydrogen ions.

(8) Casein-splitting action of papain is retarded by various concentrations of NaOH solution and its action is entirely stopped at the concentrations of $N/125 \sim N/75$ NaOH.

(9) Under whatever favorable conditions it may be, the quantity of amino *N* formed by papain in its casein-splitting action is very little.

When this quantity of amino N is compared with that of the total amino *N* contained by the total hydrolysis of nitrogenous matters in the digested filtrate at the concentration of 20% HCl, the ratio is found to be 0.75/10..

Therefore, papain forms mainly polypeptides such as albumoses and peptones in its casein-splitting action and its ability of forming amino acids should be regarded as either very small or entirely negative.

(C) On the Mechanism of the Acceleration of HCN solution upon the Casein-splitting Action of Papain

Investigations which have been carried out on the acceleration of HCN solution upon the proteolytic action of papain are as already stated in the Part (a) of the introduction.

From these investigations, no scfficient results can be seen on the mechanism of the acceleration of HCN solution upon the proteolytic action of papain. Therefore, in ordor to give a further clear explanation on its mechanism the auther carried out the following experiments on this subject.

(I) On the influence of the (KCN+HCl) neutral solution upon the casein-splitting action of papain with special reference to the concentration and the time of digestion

According to Mendel and Blood,[50] the marked acceleration of HCN solution upon the proteolytic action of papain can not be attributed to the favorable concentrations of H-ions. This conclusion was obtained from the following two experimental data.

(1) Preparing three solutions equivalent in the concentration of H-ions with hydrogen sulphide, boric acid, and HCN, which have practically the same degree of electrical dissociation with one another, they observed the influence of these three acid solutions upon the egg-white-splitting action as well as upon Witte's peptone-splitting action of papain and obtained the result that hydrogen sulphide resembles HCN in its action of accelerating proteolysis, but not the boric acid.

(2) In the experiments in which the effect of HCN was determined over a considerable range of acidity and alkalinity, HCN is effective even when considerable amounts of hydrochloric acid or sodium carbonate are present, whereas, in no concentration did either this acid or alkali alone call forth a marked digestion of "peptone" or of egg-white.

Observing these two data, that conclusion obtained by them seems to be right. In order to examine this conclusion more definitely, the author has carried out the following experiments on this subject.

Experimental process in the case of concentration test.

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution and to them were put as in the Table (X) (A), various amounts of (*N*/5 or *N*/50 KCN+*N*/5 or *N*/50 HCl) neutral solution, 5 cc. of 0.05% papain solution and various amounts of water, making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was allowed to digest for (2 hr.+15 min.) in a constant temperature bath at 40°C. The further method of this experiment was similar to the experiment (II) of part (B).

Experimental process in the case of the digestion time test.

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution, [(2 cc. of *N*/50 KCN+2 cc. of *N*/50 HCl) or (10 cc. of *N*/50 KCN+10 cc. of *N*/50 HCl)] neutral solution, 5 cc. of 0.05% papain solution and water, making each total volume 150 cc. The mixture in each flask was allowed to digest in a constant temperature bath at 40°C during various lengths of time as in the Table (X) (B). Further detailed process is just the same as in the experiment (II) of part (B).

In this experiment the following two tests were also made and the results obtained were compared with those of the above experiment:—

(a) In the case of the sbsence of (KCN+HCl) neutral solution in the mixture above stated.

(b) In the case of the presence of 1 cc. of toluene instead of using (KCN+HCl) neutral solution in the mixture above stated.

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (X) (A) and Table (X) (B).

TABLE (X) (A)

The quantities of casein *N* digested by papain in various concentration of (KCN+HCl) neutral solution.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of KCN solution	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested ($A=(20-a)2.5$)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested ($19.750-A$)
			N/1	*N*/1				
1	25	5	10	10	100	19.30	1.750	18.000
			N/5	*N*/5				
2	25	5	10	10	100	19.30	1.750	18.000
3	25	5	8	8	104	19.30	1.750	18.000
4	25	5	6	6	108	19.20	2.000	17.750
			N/50	*N*/50				
5	25	5	50	50	20	19.20	2.000	17.750
6	25	5	40	40	40	19.10	2.250	17.500
7	25	5	30	30	60	19.10	2.250	17.500
8	25	5	20	20	80	19.00	2.500	17.250
9	25	5	18	18	84	19.00	2.500	17.250
10	25	5	16	16	88	19.00	2.500	17.250
11	25	5	14	14	92	18.90	2.750	17.000
12	25	5	12	12	96	18.80	3.000	16.750
13	25	5	10	10	100	18.70	3.250	16.500
14	25	5	8	8	104	18.70	3.250	16.500
15	25	5	6	6	108	18.60	3.500	16.250
16	25	5	4	4	112	18.50	3.750	16.000
17	25	5	2	2	116	18.40	4.000	15.750
18	25	5	0	0	120	16.70	8.250	11.500
			N/1	*N*/1				
19	25	0	10	10	105	12.10	19.750	0
20	25	0	0	0	125	12.10	19.750	0

TABLE (X) (B)

The quantities of casein *N* digested by papain during various lengths of time,

(a) in the presence of (KCN+HCL) neutral solution,
(b) in the presence of toluene,
(c) in the presence of no antiseptic.

No.	Time of digestion (min.)	c.c. of 2% casein solution	c.c. of 0.05% papain solution	c.c. of KCN solution or Toluol	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested (*A*=(20−*a*)2.5)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested (19.750−*A*)
				N/5	*N*/5				
1a	15	25	5	10	10	100	16.90	7.750	12.000
2a	60+15	25	5	10	10	100	19.20	2.000	17.750
3a	120+15	25	5	10	10	100	19.40	1.500	18.250
4a	180+15	25	5	10	10	100	19.60	1.000	18.750
5a	300+15	25	5	10	10	100	19.65	0.875	18.875
				N/50	*N*/50				
1b	15	25	5	2	2	116	14.20	14.500	5.250
2b	60+15	25	5	2	2	116	17.70	5.750	14.000
3b	120+15	25	5	2	2	116	18.60	3.500	16.250
4b	180+15	25	5	2	2	116	18.90	2.750	17.000
5b	300+15	25	5	2	2	116	19.20	2.000	17.750
1c	15	25	5	0	0	120	12.80	18.000	1.750
2c	60+15	25	5	0	0	120	14.70	13.250	6.500
3c	120+15	25	5	0	0	120	16.60	8.500	11.250
4c	180+15	25	5	0	0	120	17.50	6.250	13.500
5c	300+15	25	5	0	0	120	18.20	4.500	15.250
				Toluol					
1d	15	25	5	1	0	119	12.40	19.000	0.750
2d	60+15	25	5	1	0	119	13.40	16.500	3.250
3d	120+15	25	5	1	0	119	14.40	14.000	5.750
4d	180+15	25	5	1	0	119	15.10	12.250	7.500
5d	300+15	25	5	1	0	119	15.80	10.500	9.250
1e	0	25	0	0	0	125	12.10	19.750	0
				N/5	*N*/5				
2e	300+15	25	0	10	10	105	12.10	19.750	0

As seen in the table, casein-splitting action of papain is accelerated very markedly by addition of (KCN + HCl) neutral solution in a definite range of concentration.

According to the previous experimental results, KCl gives no marked acceleration on this kind of papain action. Therefore, this accelerating action of (KCN + HCl) neutral solution should be regarded as due to the HCN in the solution. Furthermore, this HCN solution being made neutral in this case, it is very clear that this accelerating action is not due to the H-ions in the concentrations favorable on the action of papain.

(II) On the influence of KCN solution upon the casein-splitting action of papain

Mendel and Blood[51] were not sure whether the acceleration of HCN solution upon the proteolytic action of papain was due to the CN-radical or not, and carried out an experiment on the influence of some CN-compounds related to HCN upon the egg-white-splitting action as well as upon Witt's peptone-splitting action of papain with a comparison with that of HCN.

Observing their results, a further detailed experiment was carried out on the influence of KCN solution upon the casein-splitting action of papain, as the author thought it very important for his present investigation to elucidate the mechanism of the acceleration of HCN solution.

Experimental process

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution and into them, were put, as in the Table (XI), various amounts of *N*/5 or *N*/50 KCN solution, 5 cc. of 0.05% papain solution and various amounts of water, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was allowed to digest for (2 hr. + 15 min.) in a constant temperature bath at 40°C. The further method used in this experiment was similar to the experiment (II) of part (B). As precipitant, besides having added 5 cc. of *N*/1 HCl solution and 25 cc. of 20% Na_2SO_4 solution, a sufficient quantity of *N*/5 or *N*/50 HCl solution was added in order to neutralize the alkalinity of each digested solution.

Experimental results

Result obtained from the above experiment is given in the Table (XI).

TABLE (XI)

The quantities of casein *N* digested by papain in various concentrations of KCN solution.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05 % papain solution	c.c. of KCN solution	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested (*A*=(20−*a*)2.5)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested (19.750−*A*)
1	25	5	*N*/1 10	0	110	17.50	6.250	13.500
2	25	5	*N*/5 10	0	110	18.60	3.500	16.250
3	25	5	8	0	112	18.70	3.250	16.500
4	25	5	6	0	114	18.80	3.000	16.750
5	25	5	*N*/50 50	0	70	18.90	2.750	17.000
6	25	5	40	0	80	19.00	2.500	17.250
7	25	5	30	0	90	19.00	2.500	17.250
8	25	5	20	0	100	19.00	2.500	17.250
9	25	5	18	0	102	19.00	2.500	17.250
10	25	5	16	0	104	19.00	2.500	17.250
11	25	5	14	0	106	18.90	2.750	17.000
12	25	5	12	0	108	18.80	3.000	16.750
13	25	5	10	0	110	18.70	3.250	16.500
14	25	5	8	0	112	18.70	3.250	16.500
15	25	5	6	0	114	18.60	3.500	16.250
16	25	5	4	0	116	18.50	3.750	16.000
17	25	5	2	0	118	18.40	4.000	15.750
18	25	5	0	0	120	16.70	8.250	11.500
19	25	0	*N*/1 10	0	115	12.10	19.750	0
20	25	0	0	0	125	12.10	19.750	0

The pesults reached are as follows:

(1) Casein-splitting action of papain is accelerated very markedly by a definite range of concentrations of KCN solution and among which, there is an optimum zone of concentrations of KCN solution. In this experiment, that optimum zone is in the case of containing 16–40 cc. of *N*/50 KCN solution in the total volume 150 cc.

(2) As KCN is a salt consisting of a very weak acid HCN and a very strong base KOH, it is hydrolyzed in its water solution into HCN+KOH.

Consequently the accelerating action of KCN solution should be regarded as due to the HCN+KOH solution. According to the previous experimental result, Table (VIII) (B), KOH solution not, only gives no acceleration but rather gives a marked retardation.

Therefore, the accelerating action in this case should be regarded as due to the HCN.

As above stated, HCN, being an acid which is very weak in its dissociation degree, the author thinks that the accelerating action in this case should be regarded as due to the molecules of HCN, but not to the CN-ions.

(3) When the accelerating action (a) of (KCN+HCl) neutral solution and that (b) of KCN solution upon the casein-splitting action of papain are compared, it seems as though in a range of the concentrations containing 0–20 cc. of *N*/50 KCN solution in the total volume 150 cc., the intensity of the accelerating action is just the same in both cases. This is probably due to the following fact:—

In the case (b), KCN being hydrolyzed in its water solution, its solution becomes alkaline. But, in such an alkalinity caused by such a range of KCN concentrations, the retardation due to that alkalinity can't be observed, because of the antagonistic action due to the acceleration of HCN.

In both cases, the accelerating action upon the casein-splitting action of papain gradually increases as the concentration of KCN increases. But, the range of KCN concentrations increasing the intensity of that acceleration is wider in the case (a) than in the case (b).

This is probably due to the following fact:—

In the case (b), the alkalinity produced by hydrolysis of the salt is not neutralized, as in the case of (a), where its intensity is gradually increased as the concentration of KCN increases. Concequently, the

ntensity of the retardation due to that alkalinity becomes more marked as the salt concentrations increase, and finally is observed to overbalance the antagonistic action due to the acceleration of HCN.

(III) On the influence of HCN solution upon the casein-splitting action of papain, in the various concentrations of H-ions

In the previous experiments, the author verified that the marked accelerating influence of HCN solution upon the casein-splitting action of papain was not either due to the favorable concentration of H-ions or to CN-ions.

Then, the author, assumed that the marked acceleration of HCN solution is mainly due to the undissociated molecules of HCN.

If this assumption is true, the accelerating action of HCN should be raised by the addition of HCl in a definite range of the concentrations. This is thought from the fact that the acid HCl, which is very strong in its dissociation degree, being added to the acid HCN, very weak in its dissociation, the degree of dissociation of the latter must be decreased, forming much more undissociated molecules of HCN. Furthermore, in comparing the accelerating action of (a) (KCN+HCl) a neutral solution and that of (b) KCN solution upon the casein-splitting action of papain, the author observed that, in a range of the concentrations containing 0–20 cc. of *N*/50 KCN solution in the total volume 150 cc., the intensity of the accelerating action of KCN is just the same in both cases. And, for that reason, the author infers that, in such an alkalinity which is cased by such a range of KCN concentrations, the retardation due to that alkalinity in the case of (b) can't be observed because of the antagonistic action due to the acceleration of HCN.

In order to give a verification whether these assumptions are true or not, the author has carried out the following experiment.

Experimental process :—

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution and into them, were put, as in the Tables, (XII) (A), (XII) (B), 10 cc. of *N*/5 KCN solution and 10 cc. of *N*/5 HCl solution, making the mixture in each flask neutral, and then were added various amounts of *N*/1 and *N*/50 HCl or *N*/1 and *N*/50 NaOH solutions, 5 cc. of 0.5% papain solution and various amounts of water, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was allowed to digest for (2 hr. + 15 min.) in a constant temperature bath at 40°C. Further detailed process is just the same as in the experiment (VI) of part (B).

As a comparative test the following experiment was carried out:—

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 25 cc. of 2% casein solution and into them, were put, as in the Tables, (XII) (A), (XII) (B), various amounts of *N*/1 and *N*/50 HCl or *N*/1 and *N*/50 NaOH solutions, 5 cc. of 0.05% papain solution and various amounts of water, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was treated by the same process as above.

Experimental results

Results obtained from the above experiments are given in the Tables, (XII) (A), (XII) (B).

As seen in the tables, casein-splitting action of papain is also accelerated very markedly by HCN, even in a fairly wide range of concentrations of H-ions. This result verifies the assumption that the marked acceleration of HCN solution is mainly due to the undissociated molecules of HCN.

Casein-splitting action of papain is however, retarded by various concentrations of NaOH solution. According to the above experimental result, that retarding actoin gradually increases, in the range of concentrations containing 0–20 cc. of *N*/50 NaOH solution in the total volume 150 cc. But, when (10 cc. of *N*/5 KCN + 10 cc. of *N*/5 HCl) neutral solution is added furthermore to the mixture in each flask before digestion, the acceleration of HCN produced by that neutral solution added, is observed very markedly, and the intensity of that acceleration in each mixture becomes entirely equal with one another in such an alkalinity as above stated.

In this case, the retardation due to the alkaline solution can't be observed, receiving antagonistic action due to the acceleration of HCN. This fact also verifies the assumption which the author has shown before.

(IV) On the influence of the reversibility in the combination of papain and HCN upon the casein-splitting action of papain

Mendel and Blood[52] carried out an experiment, on the influence of the reversibility in the combination of papain and HCN upon the egg-white-splitting action of papain.

TABLE (XII) (A)

The quantities of casein *N* digested by papain, in the presence of HCN solution, in various concentrations of HCL solution..

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05% papain solution	c.c. of HCL solution	c.c. of KCN solution	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of *N*/5 NaOH solution titrated (=*a*)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* undigested ($A=(20-a)2.5$)	c.c. of *N*/5 NaOH solution corresponding to the total casein-*N* digested ($27.750-A$)
			N/5	*N*/5	*N*/5				
1a	35	5	12	10	10	78	8.90	27.750	0
2a	35	5	6	10	10	84	10.95	22.625	5.125
3a	35	5	5	10	10	85	14.45	13.875	13.875
4a	35	5	4	10	10	86	18.40	4.000	23.750
			N/50						
5a	35	5	30	10	10	60	19.40	1.500	26.250
6a	35	5	28	10	10	62	19.40	1.500	26.250
7a	35	5	26	10	10	64	19.40	1.500	26.250
8a	35	5	24	10	10	66	19.50	1.250	26.500
9a	35	5	20	10	10	70	19.50	1.250	26.500
10a	35	5	14	10	10	76	19.50	1.250	26.500
11a	35	5	6	10	10	84	19.50	1.250	26.500
12a	35	5	2	10	10	88	19.50	1.250	26.500
13a	35	5	0	0	0	110	12.95	17.625	10.125
			N/5						
1b	35	5	12	0	0	98	8.90	27.750	0
2b	35	5	6	0	0	104	9.95	25.125	2.625
3b	35	5	5	0	0	105	11.25	21.875	5.875
4b	35	5	4	0	0	106	11.90	20.250	7.500
			N/50						
5b	35	5	30	0	0	80	10.40	24.000	3.750
6b	35	5	28	0	0	82	13.00	17.500	10.250
7b	35	5	26	0	0	84	15.40	11.500	16.250
8b	35	5	24	0	0	86	16.00	10.000	17.750
9b	35	5	20	0	0	90	16.90	7.750	20.000
10b	35	5	14	0	0	96	17.20	7.000	20.750
11b	35	5	6	0	0	104	16.10	9.750	18.000
12b	35	5	2	0	0	108	14.40	14.000	13.750
13b	35	5	0	0	0	110	12.95	17.625	10.125
1c	35	0	0	0	0	115	8.90	27.750	0

Table (XII) (B)

The quantities of casein N digested by papain, in the presence of HCN solution, in various concentrations of NaOH solution.

No.	c.c. of 2 % casein solution	c.c. of 0.05% papain solution	c.c. of NaOH solution	c.c. of KCN solution	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated ($=a$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested ($A=(20-a)2.5$)	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested ($19.000-A$)
1a	25	5	$N/1$ 10	$N/5$ 10	$N/5$ 10	90	13.20	17.000	2.000
2a	25	5	6	10	10	94	13.10	17.250	1.750
3a	25	5	2	10	10	98	18.20	4.500	14.500
4a	25	5	$N/50$ 20	10	10	80	19.30	1.750	17.250
5a	25	5	12	10	10	88	19.30	1.750	17.250
6a	25	5	8	10	10	92	19.30	1.750	17.250
7a	25	5	6	10	10	94	19.30	1.750	17.250
8a	25	5	4	10	10	96	19.30	1.750	17.250
9a	25	5	2	10	10	98	19.30	1.750	17.250
10a	25	5	0	0	0	120	16.60	8.500	10.500
1b	25	5	$N/1$ 10	0	0	110	13.20	17.000	2.000
2b	25	5	6	0	0	114	12.80	18.000	1.000
3b	25	5	2	0	0	118	12.40	19.000	0
4b	25	5	$N/50$ 20	0	0	100	12.90	17.750	1.250
5b	25	5	12	0	0	108	13.20	17.000	2.000
6b	25	5	8	0	0	112	13.90	15.250	3.750
7b	25	5	6	0	0	114	14.30	14.250	4.750
8b	25	5	4	0	0	116	14.95	12.625	6.375
9b	25	5	2	0	0	118	15.65	10.875	8.125
10b	25	5	0	0	0	120	16.60	8.500	10.500
1c	25	0	0	0	0	125	12.40	19.000	0
2c	25	0	$N/1$ 10	$N/5$ 10	$N/5$ 10	95	13.20	17.000	2.000

In that experiment, they examined the intensity of the egg-white-splitting action of papain, in the following three cases :—

(a) In the case when papain was treated with HCN before digestion process and was left to stand for several hours.

(b) In the case when papain was treated with HCN previously and afterwards; HCN was removed from a portion of the mixture by bubbling air through it for three hours.

(c) In the case when papain was treated with HCN previously and after that, HCN was removed by dialysis for 18 hours against running water with toluene as an antiseptic.

According to that result, a marked acceleration was observed in the case (a), but, no acceleration was observed in the cases, (b) and (c). Accordingly, in this case, the reversibility in the combination of papain and HCN gave also a reversible influence upon the egg-white-splitting action of papain. From this point of view, the author carried out the following experiment on the influence of the reversibility in the combination of papain and HCN upon the casein-splitting action of papain.

Experimental process

In a series of 300 cc. Erlenmeyer's flasks, were placed, 5 cc. of 0.05% papain solution, 4 cc. of neutral solution (2 cc. of N/50 KCN solution + 2 cc. of *N*/50 HCl solution) and 66 cc. of water. From the mixture in each flask, HCN was removed by bubbling CO_2 free air through it for 5 hours. And then, the glass tube which was inserted into each mixture and through which CO_2 free air was passed, was washed thoroughly with 50 cc. of water, adding the washing into each mixture and into it, were put, 25 cc. of 2% casein solution, making each total volume 150 cc.

The mixture in each flask was allowed to digest for (2 hr. + 15 min.) in a constant temperature bath at 40°C.

As a comparative experiment, a series of mixtures was prepared as in the Table (XIII) and the mixture in each flask was allowed to digest by the same method as above.

Further detailed process is just the same as in the experiment (II) of part (B).

Experimental results

Results obtained from the above experiment are given in the Table (XIII).

TABLE (XIII)

The influence of the reversibility in the combination of papain and HCN upon the casein-splitting action of papain.

No.	c.c. of 0.05% papain solution	c.c. of KCN solution	c.c. of HCL solution	c.c. of H_2O	time required for passing through CO_2—free air (hr.)	c.c. of 2% casein solution	c.c. of $N/5$ NaOH solution titrated $(=a)$	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N undigested $(A=(20-a)2.5)$	c.c. of $N/5$ NaOH solution corresponding to the total casein-N digested $(19.750-A)$
1	5	$N/50$ 2	$N/50$ 2	116	(5)	25	14.70	13.250	6.500
2	5	2	2	116	(5)	25	14.70	13.250	6.500
3	5	2	2	116	0	25	17.70	5.750	14.000
4	5	2	2	116	0	25	17.70	5.750	14.000
5	5	0	0	120	(5)	25	14.70	13.250	6.500
6	5	0	0	120	0	25	14.70	13.250	6.500
7	0	0	0	125	0	25	12.10	19.750	0

From the results, it will be clearly seen that the reversibility in the combination of papain and HCN gives a reversible influence upon the casein-splitting action of papain. This result coincides entirely with that obtained by Mendel and Blood.

(V) Conclusions

On the mechanism of the acceleration of HCN solution upon the casein-splitting action of papain, the following conclusions are drawn from the experiments above stated.

(A) The marked acceleration of HCN solution upon the casein-splitting action of papain should be regarded as mainly due to the undissociated molecules of HCN.

(B) The reversibility in the combination of papain and HCN gives a reversible influence upon the casein-splitting action of papain.

LITERATURE

1, 2) LAFAYETTE B. MENDEL and ALICE F. BLOOD :—Jour. Biol. Chem., 8, 177-213 (1910)

3) D. S. PRATT :—Philippine Jour. Sci., 10, 1-33 (1915)

4) EDWARD M. FRÄNKEL :—Jour. Biol. Chem., 31, 201-215 (1917)

5) RICHARD WILLSTATTER und WOLFGANG GRASSMANN :—Z. Physiol, Chem., 138, 184, (1924)

6, 7, 8, 9) RICHARD WILLSTÄTTER und WOLGANG GRASSMANN :— ,, "

10) V. K. CHESTNUT :—Jour Assoc. Official Agr. Chem., 3, 387-397 (1920)

11) H. H. BRILL and R. E. BOLWN :—Philippine J. Sci., 20, 185-193 (1922)

12) LAFAYETTE B. MENDEL and ALICE F. BLOOD :—(l. c.)

13) J. EFFRONT :—Biochem. Catalysis in Life and Industry, 439-440 (1917)

14) S. HAGIWARA :—Report of Department of Industry, Government Research Industitute Formosa, Japan, No. 5, 19-20 (1924)

15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) LAFAYETTE B. MENDEL and ALICE F. BLOOD :—(l. c.)

29) R. DELAUNAY and O. BAILLY :—Gentilly, France. Bul. Sci. Pharmacolog., 20, 141-147 (1913)

30) N. T. DELEANU :—Bul. Sci. Acad. Reumaine, 11, 344 (1917)

31) H. C. SHERMAN and D. E. NEUN :—Jour. Am. Chem. Soc., 38, 2199-2216 (1916)

31, 36) Y. KOTAKE :—Nährstoffe und Enzyme, IV. Auflage, pp. 341, 342-343.

32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40) W. M. BAYLISS :—The Nature of Enzyme Action, IV Edit., pp. 106-111.

41) Y. KOTAKE :—Nährstoffe und Enzyme, IV. Auflage, p. 341.

42, 43) W. M. BAYLISS :—The Nature of Enzyme Action, IV Edit., pp, 78-80

44, 45) Y. OSAKA :—Physical Chemistry, IV. Edition, pp. 557-560.

46, 47) W. M. BAYLISS :—(l. c. pp. 100-101)

48) W. M. BAYLISS :—(l. c. pp. 109-110)

49) K. G. FALK :—The Chemistry of Enzyme Action, I. Edit., pp. 65-66.

50, 51, 52) L. B. MENDEL and A. F. BLOOD :—Jour. Biol. Chem., 8, 177-213 (1910)

Kurzrüssler aus dem japanischen Reich

von

Hiromichi Kôno

(Mit 2 Tafeln)

Die *Curculioniden* bilden eine grosse Käferfamilie, die bei uns sehr reichlich vertreten ist. Die Arten dieser Familie sind ohne Ausnahme phytophag; die Larven und Imagines leben aus den Wurzeln, Blättern, Blüten, Früchten und dem Holz der verschiedenen Pflanzen; die meisten von ihnen sind für den Acker- und Waldbau sehr schädlich, und zwar gehört diese Familie zur Gruppe der schädlichsten Insekten.

Mein Studium beschränkt sich nur auf eine Unterfamiliengruppe *Curculiones Adelognathi*, die sogenannten Kurzrüssler.

Das Material, das ich bei diesem Studium benutzt habe, stammt ganz aus der umfangreichen Sammlung des Entomologischen Museums der Kaiserlichen Hokkaido Universität; dasselbe wurde hauptsächlich von Herrn Prof. Dr. S. MATSUMURA und dem Autor, sowie von den nachstehenden Herren gesammelt: Prof. Dr. Y. NIIJIMA, Prof. Dr. T. SHIRAKI, Dr. H. OKAMOTO, Prof. Dr. K. OGUMA, Prof. S. ISSHIKI, Prof. E. KINOSHITA, T. UCHIDA, S. TAKANO, R. TAKAHASHI, S. KUWAYAMA, Y. MIWA, Y. OHTA, S. MINOWA, M. TAKIZAWA, C. WATANABE, K. DOI, S. KATO, H. FURUKAWA, M. SUZUKI, H. YUASA, E. GALLOIS, H. TAKABAYASHI, S. SAKAGUCHI, T. OGASAWARA und T. OTSUKA.

Hiermit möchte ich Herrn Prof. Dr. S. MATSUMURA für seine freundliche Anleitung meinen innigsten Dank ausdrücken. Ebenso danke ich den Herren, welche mich bei dieser Arbeit in liebenswürdiger Weise unterstützten.

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 5. March, 1930]

BEMERKUNGEN FÜR DEN SAMMLER

I. Die folgende Gattung, 18 Arten, 1 Unterart und 4 Formen sind vielleicht für die wissenschaftliche Welt neu:

Scythropus isshikii n. sp.
Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY f. *frequens* n. f.
C. „ „ f. *naipoensis* n. f.
C. „ „ f. *jezoensis* n. f.
C. *oblongus* n. sp.
Chlorophanus grandis ROELOFS f. *konumensis* n. f.
C. *rugicollis* n. sp.
Scepticus minowai n. sp.
S. *uniformis* n. sp.
S. *hachijoensis* n. sp.
Sympiezomias cribricollis n. sp.
Pachyrrhynchus sarcitis kotoensis n. subsp.
P. *sonani* n. sp.
Phyllobius brevitarsis n. sp.
Myllocerus sakaguchii n. sp.
M. *canoixoides* n. sp.
M. *rostralis* n. sp.
M. *setosus* n. sp.
M. *aceri* n. sp.
M. *tosanus* n. sp.
M. *otsukai* n. sp.
M. *kuchibutonus* n. sp.
Episomoides n. g. ....Typus: *Episomus albinus* MATSUMURA (1910).
Calomycterus variabilis n. sp.

II. In der vorliegenden Arbeit werden die folgenden Synonymen und Umstellungen, die noch nicht publiziert sind, aufgeführt:

Eugnathus Heydeni SCHILSKY (1911)=*Eugnathus distinctus* ROELOFS (1873).
Polydrusus pini MATSUMURA (1915)=*Scythropus scutellaris* ROELOFS (1873).
Polydrusus ornatus MATSUMURA (1911) ist ein *Scythropus*.
Cneorrhinus cuprescens MOTSCHULSKY (1866) ist ein *Catapionus*.

Cneorrhinus albiguttatus MATSUMURA (1910) ist ein *Episomus*.

Atmetonychus gossipi MATSUMURA (1915)=*Hypomeces squamosus* FABRICIUS (1792).

Gattung *Copanopachys* ROELOFS (1880)=*Scepticus* ROELOFS (1873).

Copanopachys griseus ROELOFS (1880) und *C. tigrinus* ROELOFS (1873) gehören zur Gattung *Scepticus*.

Scepticus lateralis MATSUMURA (1911)=*Meotiorhynchus querendus* SHARP (1896).

Episomus turritus MATSUMURA (nec GYLLEHAL) (1906)=*Dermatoxenus nodosus* MOTSCHULSKY (1860).

Episomus turritus takahashii KÔNO (1928) ist eine gute Art.

Dermatodes tuberculatus MATSUMURA (nec GYLLENHAL) (1906)= *Episomus turritus* GYLLENHAL (1833).

Dermatodes tuberculatus KÔNO (nec GYLLENHAL) (1926)=*Episomus turritus yamamurai* KÔNO (1928).

Phyllobius japonicus SCHILSKY (1911)=*P. schilskyi* KÔNO (n. n.).

Gattung *Diallobius* SHARP (1896)=*Phyllobius* GERMAR (1824).

Diallobius inornatus SHARP (1896)=*Phyllobius incomptus* SHARP (1896).

Diallobius mundus SHARP (1896) und *D. lewisi* SHARP (1896) gehören zur Gattung *Phyllobius*.

Phyllobius pruni MATSUMURA (1915)=*Hyperstylus pallipes* ROELOFS (1873).

Myllocerus brunneus MATSUMURA (1910) ist ein *Corigetus*.

Episomus albinus MATSUMURA ist nicht *Episomus*, und zwar gebe ich ihm einen neuen Gattungsnamen „*Episomoides*“.

III. Zusammenstellung der Arten nach ihren neuen Fundorten.

Sachalin

Sitones lineatus LINNÉ
S. suturalis STEPHENS
Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY f. *frequens* KÔNO (n. f.)
C. „ „ f. *jezoensis* KÔNO (n. f.)
Chlorophanus grandis ROELOFS f. *konunensis* KÔNO (n. f.)
Scepticus insularis ROELOFS
Meotiorhynchus querendus SHARP

Kurilen

Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY

Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY f. *naipoensis* KÔNO (n. f.)
C. *gracilicornis* ROELOFS
Meotiorhynchus querendus SHARP
Phyllobius annectens SHARP

Hokkaido

Scythropus ornatus MATSUMURA
Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY f. *frequens* KÔNO (n. f.)
C. „ f. *jezoensis* KÔNO (n. f.)
Phyllobius annectens SHARP
P. *galloisi* HUSTACHE
Myllocerus aceri KÔNO (n. sp.)
M. *griceus* ROELOFS

Honshu

Scythropus isshikii KÔNO (n. sp.)
Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY f. *frequens* KÔNO (n. f.)
C. *gracilicornis* ROELOFS
Catapionus oblongus KÔNO (n. sp.)
Chlorophanus rugicollis KÔNO (n. sp.)
Scepticus hachijoensis KÔNO (n. sp.) (Ins. Hachijo)
Phyllobius brevitarsis KÔNO (n. sp.)
Myllocerus otsukai KÔNO (n. sp.)

Shikoku

Eugnathus distinctus ROELOFS
Dermatoxenus clathratus ROELOFS
Amystax fasciatus ROELOFS
Scepticus griseus ROELOFS
Episomus turritus GYLLENHAL
Phyllobius armatus ROELOFS
P. *galloisi* HUSTACHE
Anosimus decoratus ROELOFS
Hyperstylus pallipes ROELOFS
Myllocerus fumosus FAUST
M. *castaneus* ROELOFS
M. *tosanus* KÔNO (n. sp.)
M. *griseus* ROELOFS

Kiushu

Pseudocneorrhinus obesus ROELOFS
Scythropus scutellaris ROELOFS
Eumyllocerus gratiosus SHARP

Okinawa

Scepticus minowai KÔNO (n. sp.)
S. uniformis KÔNO (n. sp.)
Sympiezomias herzi FAUST
Myllocerus sakaguchii KÔNO (n. sp.)
M. kuchibutonus KÔNO (n. sp.)

Formosa

Dermatoxenus caesicollis GYLLENHAL
Sympiezomias cribricollis KÔNO (n. sp.)
Pachyrrhynchus sarcitis kotoensis KÔNO (n. subsp.) (Ins. Kotosho)
P. sonani KÔNO (n. sp.) (,,)
P. orbifer WATERHOUSE
Metapocyrtus (*Trachycyrtus*) *immeritus* BOHEMAN (Ins. Kotosho)
Episomus lentus ERICHSON
Myllocerus canoixoides KÔNO (n. sp.)
M. rostralis KÔNO (n. sp.)
M. setosus KÔNO (n. sp.)
Calomycterus variabilis KÔNO (n. sp.)

Korea

Myllocerus variabilis ROELOFS

FRASSPFLANZEN

Die mir bekannten Frasspflanzen der Arten sind:

Arten	Frasspflanzen
Eugnathus distinctus ROELOFS	*Glycine Soja*
	Phaseolus radius var. *aurea*
	Pueraria Thunbergiana
Sitones suturalis STEPHENS	*Lathyrus pratensis*

Arten	Frasspflanzen
Pseudocneorrhinus bifasciatus ROELOFS	*Ribes grossularioides*
	R. rubrum
P. obesus ROELOFS	*Diospyros Kaki*
Scythropus scutellaris ROELOFS	*Pinus densiflora*
	P. Thunbergii
Catapionus viridimetallicus MOTSCHULSKY	*Heracleum lanatum*
	Cryptotaenia canadensis var. *japonica*
	Coptis trifolia
C. gracilicornis ROELOFS	*Petasites japonicus* var. *giganteus*
	P. palmatus
Amystax fasciatus ROELOFS	*Pinus densiflora*
	Pirus sp.
Tanymecus circumdatus WIEDEMANN	*Saccarum officinarum*
Hypomeces squamosus FABRICIUS	*Gossypium berbaceum*
	Cinnamomum Camphora
	Citrus spp.
Chlorophanus grandis ROELOFS	*Petasites japonicus* var. *giganteus*
	P. palmatus
Scepticus insularis ROELOFS	*Morus bombycis*
S. griseus ROELOFS	*Arctium Lappa*
Sympiezomias cribricollis KÔNO (n. sp.)	*Gossypium berbaceum*
	Saccharum officinarum
Eutinops mongolicus FAUST	*Gossypium berbaceum*
Episomus mori KÔNO	*Morus bombycis*
E. mundus SHARP	*Morus bombycis*
E. albiguttatus MATSUMURA	*Saccharum officinarum*
E. lentus ERICHSON	*Saccharum officinarum*
Phyllobius armatus ROELOFS	*Marus* sp.
	Castanea crenata
P. annectens SHARP	*Betula japonica*
	B. Ermani
P. prolongatus MOTSCHULSKY	*Acer pictum*
P. longicornis ROELOFS	*Acer pictum*
	A. Mayri
	A. palmatum

Arten		Frasspflanzen
Phyllobius longicornis ROELOFS	....	*A. japonicum*
		A. ukurundense
		Castanea crenata
		Ulmus japonica
		Salix sp.
P. *brevitarsis* KÔNO (n. sp.)	...	*Salix* sp.
P. *galloisi* HUSTACHE	....	*Acer pictum*
		A. palmatum
		A. ukurundense
		Castanea crenata
		Ulmus japonica
P. *incomptus* SHARP	....	*Prunus* sp.
		Pirus communis
Phytoscaphus formosanus MATSUMURA	...	*Saccharum officinarum*
Hyperstylus pallipes ROELOFS	....	*Pirus* sp.
		Prunus persica var.
		P. sp.
		Marus sp.
		Castanea crenata
Corigetus brunneus MATSUMURA	....	*Saccharum officinarum*
Myllocerus guttulus MATSUMURA	....	*Saccharum officinarum*
M. *variegatus* ROELOFS	....	*Castanea crenata*
		Quercus acuta
		Q. dentata
M. *aceri* KÔNO (n. sp.)	....	*Acer pictum*
		A. ukurundense
		A. japonicum
M. *griseus* ROELOFS	....	*Quercus grandulifera*
		Betula japonica
		B. Ermani
Episomoides albinus MATSUMURA	......	*Saccharum officinarum*

KLASSIFIKATION

Die Familie *Curculioniden* wird in 2 grössere Unterfamiliengruppen geteilt. Nach der REITTER'schen[1] bündigen Klassifikation lassen sie sich in der folgenden Weise unterscheiden :

1) Verh. naturf. Vereines, Brünn, LI (1913).

1'' „Rüssel dick und meist kurz und gerade, niemals stielrund, oben abgeflacht oder mit seitlichen Kanten, die Fühler in der Nähe der Spitze oder zwischen Mitte und Spitze eingefügt, der Schaft meistens den Vorderrand der Augen und oft den Vorderrand des Halsschildes überragend. Vorderrand des Rüssels gewöhnlich mit dreieckigem oder halbrundem Ausschnitte. Augen stets rundlich, am oberen Seitenteile stehend, stets viel schmäler als der Rüssel hoch. Der Kehlausschnitt einfach, rund oder viereckig und vom Kinn mehr weniger ausgefüllt; die robusten Oberkiefer haben an ihrem äusseren Winkel eine Narbe (rauhe flache Bruchstelle) von einem (oft erhaltenen) horn- oder sichelförmigen Anhange, einem Larvenorgan, das beim vollendeten Insekte in der Regel abbricht; die Vorderhüften umfangreich, in oder in der Nähe der Mitte der Vorderbrust befindlich, dem Vorderrande der letzteren oft stark genähert; in der Regel vom Vorderrande soweit entfernt wie vom Hinterrande." .... *Curculiones adelognathi*

1' „Rüssel seltener kurz und dick, meistens lang, dünn und gebogen, gewöhnlich stielrund, die Fühler meistens in der Nähe der Mitte oder hinter derselben eingefügt, der Schaft meistens nur bei sehr kurzrüsseligen Formen den Vorderrand der Augen überragend. Augen grösser, meistens quer, und fast so breit als der Rüssel an seiner schmälsten Stelle, die Sehfläche nach aussen und vorn gerichtet. Bei kleinen Augen sind dieselben der Unterseite mehr als der Oberseite genähert. Mandibeln einfach, aussen ohne Narbe, die Imagines stets ohne Anhänge, manchmal aber am Aussenrande gezähnt. Rüssel am Vorderrande abgestutzt oder sehr flach dreibuchtig, nur bei einigen grossen Formen mit einem dreieckigen Ausschnitte." .... *Curculiones phanerognathi*

CURCULIONES ADELOGNATHI

Hierher gehörende palaearktische Unterfamilien sind im Jahre 1913 von E. Reitter ausführlich charakterisiert worden. Sein System[1] ist wie folgt:

1'' „Rüssel seitlich nicht zusammengedrückt und fast gerade, die Augen stehen an den Seiten des Kopfes und sind von einander breit getrennt."

---

1): Verh. naturf. Vereines, Brünn, LI (1913).

2″ „Der Vorderrand des Halsschildes ist gerade abgeschnitten, an den Seiten, hinter den Augen nicht gebuchtet. (Ohne Augenlappen).

3″ „Halsschild an den Seiten des Vorderrandes hinter den Augen ohne lange Haarfransen, höchstens überall gleichmässig mit äusserst feinen und kurzen Härchen bewimpert.“

4″ „Die Fühlerrinnen sind grubig vertieft, kurz oder länglich, aber am oder nahe am Vorderrande des Rüssels und zwar stets auf der Oberseite des letzteren, also ganz dorsal gelegen, die Fühlereinlenkung ist von oben ganz zu sehen, der Aussenrand der Fühlergruben ist oft in einen flügelförmigen Wulst erweitert (Pterygien) oder die Fühlergruben verflachen sich auf die Aussenseite, ohne sich aber scharf rinnenförmig nach abwärts zu biegen. Der Fühlerschaft überragt stets stark die Augen. .... 1. *Otiorrhynchinae*“

4′ „Die Fühlerrinnen sind meist länger und schmäler und mehr an die Seiten des Rüssels gerückt, ihr Aussenrand biegt mehr weniger scharf und schräg nach abwärts ab, nur bei wenigen Formen laufen sie gerade zu den Augen, oft ist nur ein schmaler Teil der Fühlerfurche von oben sichtbar. Der Fühlerschaft überragt manchmal nicht die Augen. .... 2. *Brachyderinae*“

3′ „Halsschild an den Seiten des Vorderrandes hinter den Augen mit einer Gruppe längerer Haarfransen besetzt. ....3. *Tanymecinae*“

2″ „Vorderrand des Halsschildes hinter den Augen gebuchtet und dahinter mehr weniger stark lappig vorgezogen. (Mit Augenlappen). Augen am Unterrande ein wenig gewinkelt, von da mit einer Rinne nach unten zur Rüsselabschnürung.“

5″ „Fühler gekniet, die Keule oval, oft geringelt, einfach. .... 4. *Eremninae*“

5′ „Fühler auffallend kurz und nicht gekniet, die Keule konisch, hornig, solid, eingliederig, am Ende unregelmässig abgestutzt und die Ringeln in der Abstutzungsfläche angedeutet, Körper kurz und plump, oben stark gebuckelt. ....5. *Brachycerinae*“

1′ „Rüssel stark zusammengedrückt, an der Fühlereinlenkungsstelle etwas geknickt, die Augen ganz auf die Oberseite des Rüssels gerückt, seitlich nicht vorstehend, einander fast berührend. Körper *Sciaphilus*-ähnlich. ....(*Myorrhininae*)

Diese gehören in die II. Abteilung, den phanerognathen *Curculioniden* und erscheinen auch dort, an ihrem richtigeren Platze, ausgewiesen.“

Die folgende ist MARSHALL'sche[1] zusammenhängende Bestimmungstabelle der Unterfamilien :

1'' „Antennae elbowed ; tarsi spongy beneath, the third joint bilobate."

2'' „Mandibles pincer-like and obtuse, with a scar that forms a support for a deciduous appendage."

3'' „Scrobes of the rostrum forming a sublinear furrow and curving downwards in front of the eye, generally lateral in position."

4'' „Prothorax without a lobe on the anterior margin below the eye. .... *Brachyderinae*"

4' „Prothorax with ocular lobes. ....*Leptopinae*"

3' „Scrobes never at the same time sublinear and curving downwards, directed towards the eye and generally subdorsal in position, often much dilated and very shallow behind."

5'' „Prothorax without an ocular lobe or vibrissae on the anterior margin. ....*Otiorrhynchinae*"

5' „Prothorax with either an ocular lobe or vibrissae or both. .... *Eremninae*"

2' „Mandibles comparatively slender and pointed, without a deciduous appendage or a scar. ....*Tanyrrhynchinae*"

1' „Antennae not elbowed ; the tarsi not spongy beneath, but setose, the third joint not bilobate."

6'' „Tibiae transversely truncate at the apex for the reception of the tarsi. ....*Microcerinae*"

6' „Tibiae obliquely truncate at the apex. ....*Brachycerinae*"

Zu bemerken ist dass SHARP und MARSHALL sowie auch viele frühere Autoren die Ausbildung der Augenlappen als Merkmal einiger Unterfamilien nehmen. Aber es scheint mir, als ob die Entwicklung der Augenlappen nur eine divergierende Erscheinung sei. Ich teile hier die japanischen Gattungen in folgende 2 Unterfamilien.

Bestimmungstabelle der japanischen Unterfamilien

1'' Fühlerfurche am oder nahe dem Vorderrand des Rüssels ganz von oben sichtbar. Fühlerschaft immer die Augen überragend. .... *Otiorrhynchinae*

1' Fühlerfurche mehr an die Seiten des Rüssels gerückt, meist tief und scharf begrenzt. Fühlerschaft nicht die Augen überragend. ... . *Brachyderinae*

1) The Fauna of British India, Curculionidae (1916).

UNTERFAMILIE *BRACHYDERINAE*

Bestimmungstabelle der Tribus

1″ Fühlerfurche nach den Augen gerichtet. Halsschild mit stark entwickelten Augenlappen. ....*Pseudocneorrhinini*

1′ Fühlerfurche mehr unten gebogen. Halsschild in der Regel ohne Augenlappen.

2″ Halsschild an jeder Seite des Vorderrandes mit einer Gruppe von Wimperhaaren besetzt. ....*Tanymecini*

2′ Halsschild an den Seiten des Vorderrandes nicht bewimpert.

3″ Klauen an der Basis verwachsen.

4″ Hinterschiene mit geschlossenem Körbchen. ......*Cneorrhinini*

4′ Hinterschiene, ohne geschlossenes Körbchen (das Körbchen offen).

5″ Kopf gleichmässig beschuppt, hinter den Augen ohne Artikulationsfläche. ....*Polydrosini*

5′ Kopf an den Seiten hinter den Augen mit einer glatten Artikulationsfläche. .... *Storophosomini*

3′ Klauen frei.

6″ Mandibeln mit einzelnen Borsten versehen, weder beschuppt noch dicht behaart. ....*Pachyrrhynchini*

6′ Mandibeln dicht beschuppt oder behaart. ....*Sitonini*

Tribus *Sitonini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1″ Flügeldecken an der Basis einzeln im Bogen abgerundet. .... Gattung *Eugnathus* Schönherr

1′ Flügeldecken an der Basis gerade abgestutzt.

2″ Flügeldecken an der Basis kaum breiter als das Halsschild, ohne Schulterwinkel. Hinterbrust sehr kurz. .... Gattung *Parasitones* Sharp

2′ Flügeldecken je mit deutlichem Schulterwinkel. Hinterbrust mässig kurz. ....Gattung *Sitones* Germar

Gattung **Eugnathus** Schönherr

Eugnathus Schönherr, Gen. Curc., II, p. 132 (1834).

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Flügeldecken mit 2 weissen Querbinden. ...*E. cleroides* Voss

1' Flügeldecken mit 2 hellen Makeln. ......*E. distinctus* ROELOFS

1. **Eugnathus distinctus** ROELOFS (Taf. 2, f. 22)

Eugnathus distinctus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 179 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); HEYDEN, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXIII, p. 356 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); KOLBE, Arch. f. Naturg., p. 218 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 113 (1896); MATSUMURA, Thous. Ins. Jap., IV, p. 9, t. 56, f. 16 (1906); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 214, t. XXIII, f. 14 (1915); id., Konchu-bunruigaku, II, p. 98 (1915); VOSS, Deutsch. Ent. Zeitschr., p. 214 u. 220 (1925).

Eugnathus chloroticus PASCOE, Linn. Soc. Journ. Zool., XII, p. 23 (1873).

Eugnathus Heydeni SCHILSKY, Käf. Eur., XXXXVII, 87 (1911).

Fundorte: Honshu (Aomori, 3 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Iwate, 1 Ex., 11/VII. 1909, T. OGASAWARA, Takao, 2 Ex., 6/V. 1912, H. TAKABAYASHI, Chichibu, 1 Ex., 17/VII. 1913, H. TAKABAYASHI, Kanazawa, 4 Ex., 10/VI. 1924, S. TAKANO, Shimauchi, 2 Ex., 15/VI. 1925, Autor, Misaki, 6 Ex., 18/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA); Shikoku (Awa, 2 Ex., 1/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Kumamoto, 1 Ex., 22/VII. 1907, H. KAWAMURA, Nagayu, 1 Ex., V. 1910, T. OTSUKA, Beppu, 1 Ex., 10/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA); Okinawa (Okinawa-honto, 6 Ex., 1911, Dr. S. MATSUMURA); Formosa (Tainan, 10 Ex., 8/V. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Ako, 8 Ex., 10/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Shoka, 1 Ex., 20/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Koshun, 1 Ex., 5/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Horisha, 1 Ex., 20/VII. 1925, Autor, Taipin, 3 Ex., 8/V. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Wanri, 3 Ex., 18/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA); Korea (nach KOLBE).

Sonstiger Fundort: China.

Japanischer Name: *Kofukizô.*

2. ***Eugnathus bracteatus** PASCOE

Eugnathus bracteatus PASCOE, Linn. Soc. Journ. Zool., p. 23 (1873).

Fundort: Ins. Tsushima (nach PASCOE).

3. **Eugnathus cleroides** VOSS (Taf. 2, f. 21).

Eugnathus cleroides VOSS, Deutsch. Ent. Zeitschr., p. 215 u. 222 (1915).

---

*: Mir nur durch Beschreibung bekannt.

Fundort: Formosa (Koshun, 2 Ex., 7/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Futaobi-kofukizô.*

Gattung **Parasitones** SHARP

Parasitones SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 113 (1896).

Hiervon kommt nur eine mir unbekannte Art vor:

4. ***Parasitones gravidus** SHARP

Parasitones gravidus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 113 (1896).

Fundort: Honshu (Hakone, nach SHARP).

Gattung **Sitones** GERMAR

Sitones GERMAR, Ins. Spec. nov., p. 414 (1824).

Sitona SCHÖNHERR, Gen. Curc., II, p. 96 (1836).

In unserem faunistischen Gebiet kommen 3 Arten vor, wovon 2 Arten—*S. lineatus* LINNÉ und *S. suturalis* STEPHENS—für uns überhaupt neu sind.

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Der erste Zwischenraum (Nahtzwischenraum) deutlich erhaben. .... *S. japonicus* ROELOFS

1' Der erste Zwischenraum nicht deutlich erhaben.

2'' Kopf mit den Augen breiter als der Scheitel. Flügeldecken zwischen der Beschuppung mit Härchen besetzt. ...... *S. lineatus* LINNÉ

2' Kopf mit den Augen nicht breiter als der Scheitel. Flügeldecken zwischen der Beschuppung ohne oder mit kaum erkennbaren Härchen. .... *S. suturalis* STEPHENS

5. **Sitones japonicus** ROELOFS

Sitones japonicus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 160 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 112 (1896).

Sitona japonica SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Fundort: Kiushu (Kumamoto, 4 Ex., 11/III. 1907, H. KAWAMURA).

J. N.: *Chibi-kofukizô.*

6. **Sitones lineatus** LINNÉ (Taf. 2, f. 16)

Curculio lineatus LINNÉ, Syst. Nat. ed., X, p. 385 (1758).

Curculio intersectus FOURCROY, Ent, Paris, 1, p. 120 (1785).

Sitona lineatus GYLLENHAL, SCHÖNH. Gen. Curc., II, p. 109 (1834).

Sitona lineata REITTER, Best.-Tab. Eur. Col., LXII, Curc., p. 17 (1903).

Fundort: Sachalin (Odomari, 2 Ex., 28/VII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Tonnai, 2 Ex., 1/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Shisuka, 2 Ex., 6/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Ochiai, 2 Ex., 2/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI).

S. F.: Europa, Sibirien.

J. N.: *Akaashi-chibi-kofukizô.*

7. **Sitones suturalis** STEPHENS

Sitona suturalis STEPHENS, Brit. Ent., IV, p. 138 (1831); REITTER, Best.-Tab. Eur. Col., LXIII, Curc., p. 17 (1903).

Fundort: Sachalin (Otani, 13 Ex., 23/VII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Sakaehama, 3 Ex., 19/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Toyohara, 1 Ex., 24/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI).

S. F.: Europa, Algier, Kaukasus, Sibirien, Mongolei.

J. N.: *Kenashi-chibi-kofukizô.*

Tribus ***Strophosomini***

Bestimmungstabelle der Gattungen

1″ Schenkel gezähnt. Rüssel beim Männchen stark gerundet. .... Gattung *Galloisia* HUSTACHE

1′ Schenkel ungezähnt. Rüssel parallelseitig. .... Gattung *Blosyrus* SCHÖNHERR

Gattung **Galloisia** HUSTACHE

Galloisia HUSTACHE, Bull. Mus. Paris, p. 493 (1920).

Hierher gehört nur eine sehr seltsame Art:

8. **Galloisia inflata** HUSTACHE (Taf. 1, f. 18)

Galloisia inflata HUSTACHE, Bull. Mus. Paris, p. 495 (1920).

Fundort: Honshu (Chichibu, 1 ♂, 10/VII. 1913, H. TAKABAYASHI).

J. N.: *Sabi-marukuchizô.*

Gattung **Blosyrus** SCHÖNHERR

Blosyrus SCHÖNHERR, Disp. Meth., p. 99 (1826); Gen. Curc., I, p. 552 (1833).

In unserem Gebiet kommt nur eine Art vor:

9. **Blosyrus japonicus** SHARP (Taf. 1, f. 19).

Blosyrus japonicus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 88 (1896).

Fundorte: Hokkaido (Sapporo, 1 Ex., 18/IV. 1903, Dr. S. MATSUMURA, Aoyama, 1 Ex., 8/VI. 1924, Autor, Jozankei, 1 Ex., 18/V. 1910, Dr. S. MATSUMURA); Honshu (Aomori, nach SHARP).

J. N.: *Maru-kakukuchizô.*

Tribus ***Pseudocneorrhinini***

Gattung **Pseudocneorrhinus** ROELOFS

Pseudocneorrhinus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 177 (1873).

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Flügeldecken stark verdickt, fast so lang wie breit, mit 2 dunklen Querbinden. ....*P. bifasciatus* ROELOFS

1' Flügeldecken länger als breit.

2'' Körper grösser als 6 mm.

3'' Körper breiter, Flügeldecken vor der Mitte mit einem schwarzen halbkreisförmigen Makel und hinter der Mitte mit einer schwarzen Querbinde, die aufstehenden langen Schuppen schmäler. .... *P. obesus* ROELOFS

3' Körper schmäler, Flügeldecken mit 2 undeutlichen Querbinden, die aufstehenden langen Schuppen kräftig. ...*P. setosus* ROELOFS

2' Körper kleiner, 31/2- 4mm. Flügeldecken ohne deutliche dunkle Querbinde, die aufstehenden langen Schuppen schmal. ....*P. minimus* ROELOFS

10. **Pseudocneorrhinus bifasciatus** ROELOFS (Taf. 2, f. 24)

Pseudocneorrhinus bifasciatus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., C. R., XXII, p. liii (1879); id., Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 12 (1880); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 83 (1896); MATSUMURA, Thous. Ins. Jap., IV, p. 4, t. 56, f. 8 (1906); id., Dainippon-gaichuzensho, II, p. 217 (1915).

Fundorte: Hokkaido (Sapporo, zahlreiche Ex.); Honshu (Towada, 2 Ex., VII. 1905, Dr. S. MATSUMURA, Iwate, 1 Ex., 1/VI. 1902, T. OGASAWARA, Tokio, 1 Ex., 1/VI. 1913, E. GALLOIS, Takasago, 1 Ex., X. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Sugurizô.*

11. **Pseudocneorrhinus obesus** Roelofs

Pseudocneorrhinus obesus Roelofs, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 177, t. III, f. 10 (1873); id., l. c., XXIV, p. 11 (1880); Lewis, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); Faust, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVI, p. 258 u. 263 (1882); Schönfeldt, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); Sharp, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 84 (1896).

Fundorte: Honshu (Iwate, 1 Ex., 22/VIII. 1912, T. Ogasawara); Kiushu (Nagasaki, nach Sharp).

S. F.: Sibirien.

J. N.: *Kaki-zô.*

12. **Pseudocneorrhinus setosus** Roelofs

Pseudocneorrhinus setosus Roelofs, Ann. Soc. Ent. Belg., C. R., XXVII, p. liii (1879); id., Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 12 (1880); Lewis, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); Schönfeldt, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); Sharp, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 84 (1896).

Fundorte: Honshu (Iwate, 1 Ex., T. Ogasawara); Kiushu (Nagasaki, nach Roelofs).

J. N.: *Kenaga-sugurizô.*

13. **Pseudocneorrhinus minimus** Roelofs

Pseudocneorrhinus minimus Roelofs, Ann. Soc. Ent. Belg., C. R., XXII, p. liii (1879); id., Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 13 (1880); Lewis, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); Schönfeldt, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); Sharp, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 84 (1896).

Fundort: Honshu (Ibukisan in der Prov. Omi, 1 Ex., 28/VII. 1910, T. Otsuka).

J. N.: *Chibi-sugurizô.*

Tribus ***Polydrosini***

Bei uns kommt nur eine Gattung vor:

Gattung **Scythropus** Schönherr

Scythropus Schönherr, Disp. Meth., p. 140 (1826); Gen. Curc., II, p. 153 (1834).

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Flügeldecken mit langen Schuppen und dünnen Haaren besetzt, ohne rundliche Schuppen.

2'' Körper kräftig. Grundfarbe rotbraun oder dunkelbraun. Flügeldecken mit bräunlichen Haaren scheckig behaart und mit weissen Schuppen teilweise befleckt. ....*S. scutellaris* ROELOFS

2' Körper schmal. Grundfarbe rotbraun. Flügeldecken mit metallisch grünen haarförmigen Schuppen nicht sehr dicht beschuppt, mit feinen halbaufstehenden Haaren gleichmässig behaart. ....*S. isshikii* n. sp.

1' Flügeldecken mindestens an den Seiten und hinten mit rundlichen Schuppen.

3'' Grundfarbe braun. Schuppenbekleidung blassgrün; Flügeldecken in der Mitte mit einer aus etwas längeren Schuppen bestehenden bräunlichen Querbinde. ....*S. ornatus* MATSUMURA

3' Grundfarbe schwarz; Fühler und Beine gelblich. Oberseite mit einfarbig grünen runden Schuppen dicht beschuppt. Körper klein. ....*S. japonicus* HUSTACHE

14. Scythropus scutellaris ROELOFS (Taf. 2, f. 25)

Scythropus scutellaris ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 179 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 166 (1896).

Polydrusus pini MATSUMURA, Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 218, t. XXVIII, f. 6 (1915).

Fundorte: Honshu (Abiko in der Präf. Chiba, 1 Ex., 15/IV. 1911, Dr. S. MATSUMURA, Shimauchi in der Präf. Nagano, 1 Ex., 1/VIII, 1925, Autor, Tokio, 1 Ex., 14/V. 1912, H. TAKABAYASHI, Fukushima, 1 Ex., 7/IV. 1926, T. OISHI); Kiushu (Kumamoto, 1 Ex., 25/III. 1907, H. KAWAMURA).

J. N.: *Matsu-tobi-zô.*

15. Scythropus isshikii n. sp. (Taf. 2, f. 19)

Körper schmal, der Art *Phyllobius* ähnlich. Durch Schuppen- und Haarbekleidung ausgezeichnet.

Färbung rötlichbraun. Schuppenbekleidung grün, nicht sehr dicht, die einzelnen Schuppen haarförmig. Behaarung fein, bräunlich.

Kopf fein und dicht punktiert; Stirn in der Mitte mit kleinem Strich; Augen stark vorgewölbt. Rüssel etwas länger als breit, parallelseitig, fein und dicht punktiert, an der Spitze vorn etwas schräg abfallend und grob punktiert, die grob punktierte Stelle fast kahl.

Fühlerfurche nach hinten verbreitert, endet am Unterrand des Auges. Fühler schlank, Schaft gebogen; das erste und 2te Geisselglied gestreckt, das 3te ziemlich kürzer als das 2te, aber noch viel länger als breit, die folgenden noch etwas kürzer, doch länger als breit; Keule spindelförmig. Halsschild viel breiter als lang, dicht punktiert, nur an den Seiten beschuppt, hinter dem Vorderrand und an der Basis schwach eingeschnürt, in der Mitte mit feinem Längskiel. Flügeldecken an der Basis deutlich breiter als das Halsschild, an den Seiten parallel, an der Spitze etwas nach hinten ausgezogen; die Punktstreifen mässig stark, hinten etwas schwächer als an der Basis; die Zwischenräume fast flach, deutlich breiter als die Streifen; die Schuppenbekleidung nicht sehr dicht; die Behaarung mässig dicht, gleichmässig verteilt. Unterseite etwas dichter beschuppt als Oberseite. Bauch fast kahl, fein punktiert und behaart. Jeder Schenkel gekeult.

Länge: 6 mm (Rüssel excl.). Breite: 2 mm.

Fundort: Honshu (Odaigahara, 1 Ex., 11/VIII. 1913, Dr. S. ISSHIKI).

J. N.: *Isshiki-hoso-zô.*

16. **Scythropus ornatus** MATSUMURA (Taf. 2, f. 20)

Polydrusus ornatus MATSUMURA, Journ. Agr. Coll. Sapporo, IV, p. 132 (1911); YOKOYAMA u. KANO, Tokio Dobutsugaku Zasshi, XXXIX, p. 35 (1927).

Fundorte: Sachalin (Tonnai, 1 Ex., 22/VII. 1910, Dr. K. OGUMA, Motodomari, 16 Ex., 10/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Otani, 2 Ex., 22/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Toyohara, 5 Ex., 24/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Konuma, 1 Ex., VII. 1927, Y. MIWA u. S. MINOWA); Hokkaido (Berg Tokachidake, 1 Ex., 25/VII. 1912, Dr. S. MATSUMURA).

Diese Art kommt auch in Nordsachalin (Niiwo) vor.

J. N.: *Usuao-obi-zô.*

17. **Scythropus japonicus** HUSTACHE

Scythropus japonicus HUSTACHE, Bull. Soc. Ent. Fr., p. 116 (1920).

Fundort: Honshu (Iwate, 1 Ex., T. OGASAWARA).

J. N.: *Kiashi-chibi-ao-zô.*

Tribus *Cneorrhinini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1'' Halsschild an der Basis gerade abgestutzt oder kaum zweibuchtig. ....Gattung *Catapionus* SCHÖNHERR

1' Halsschild an der Basis deutlich zweibuchtig. ....

2'' Augen hervorstehend, viel kürzer als der Kopf. Schaft überragt den Vorderrand des Auges nicht. .... Gattung *Dermatoxenus* MARSHALL

2' Augen gross, fast so lang wie der Kopf. Schaft überragt den Vorderrand des Auges. ....Gattung *Dermatodes* SCHÖNHERR

Gattung **Catapionus** SCHÖNHERR

Catapionus SCHÖNHERR, Gen. Curc., VI, p. 245 (1842).

Bestimmungstabelle der Arten

(ausschliesslich *C. modestus* ROELOFS, welcher mir nur durch die Beschreibung bekannt ist).

1'' Das 2te Geisselglied fast so lang wie das erste.

2'' Flügeldecken perlenfarbig, grün oder kalkfarbig beschuppt.

3'' Schuppenbekleidung schön metallisch grün. Selten mit kupfrigem Anflug. ....*C. viridimetallicus* MOTSCHULSKY

3' Schuppenbekleidung vorwiegend kalkfarbig oder perlenfarbig.

4'' Schuppenbekleidung perlenfarbig, meist mit rosigem Anflug. .... *C. viridimetallicus* f. *frequens* f. n.

4' Schuppenbekleidung kalkfarbig, unter der Lupe etwas hellgrünlich und hellrosig schimmernd. ...*C. viridimetallicus* f. *naipoensis* f. n.

2' Scheinbar schwarz, in der Regel bleifarbig glänzend, selten teilweise grünlich oder perlenfarbig beschuppt. .... *C. viridimetallicus* f. *jezoensis* f. n.

1' Das 2te Geisselglied deutlich länger als das erste.

5'' Das 3te Geisselglied viel länger als breit.

6'' Das 2te Geisselglied viel länger als das 3te. Schuppenbekleidung grau, matt, mit grünlichem oder kupfrigem Anflug. .... *C. gracilicornis* ROELOFS

6' Das 2te Geisselglied etwas länger als das 3te. Schuppenbekleidung kupfrig. ....*C. cuprescens* MOTSCHULSKY

5' Das 3te Geisselglied etwas länger als breit.

7'' Halsschild fast so lang wie breit. Flügeldecken nicht stark bauchig erweitert, Schuppenbekleidung grau. .... *C. oblongus* n. sp.

7' Halsschild deutlich breiter als lang. Flügeldecken stark bauchig erweitert. Schuppenbekleidung bräunlichgrau. .... *C. obscurus* SHARP

19. **Catapionus viridimetallicus** MOTSCHULSKY

Cneorhinus viridimetallicus MOTSCHULSKY, Etud. Ent., IX, p. 21 (1860); Bull. Mosc., p. 178 (1866).

Catapionus viridimetallicus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 155 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 20 (1879); FAUST, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVII, p. 86 (1883); SCHÖNFELDT, Cat, Col. Jap., p. 140 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 90 (1896); MATSUMURA, Thous. Ins. Jap., IV, p. 41, t. 56, f. 7 (1906); id., Journ. Agr. Coll. Sapporo, IV, p. 129 (1911); id., Konchu-bunruigaku, II, p. 99 (1915).

Die Tiere, circa 80 Stücke von verschiedenen Orten, zeigen grosse Veränderlichkeit in der Färbung, Form sowie auch in der Skulptur, wie folget.

a) **viridimetallicus** MOTSCHULSKY (Stammform)

Schuppenbekleidung schön metallisch grün, selten mit kupfrigem Anflug. Die Punktstreifen der Flügeldecken in der Regel nicht kräftig.

Fundorte: Sachalin (Odomari, 2 Ex., 24/VI. 1922, J. SHIBUYA, Ichinosawa, 2 Ex., 13/VIII. 1923, Dr. S. MATSUMURA, Konuma, 1 Ex., 17/VII. 1924, S. TAKANO u. K. TAMANUKI, Tonnai, 1 Ex., 1/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI); Kurilen (Iriribushi, 2 Ex., 17/VII. 1927, K. DOI); Hokkaido (Berg Daisetzu, 2 Ex., 24/VIII. 1926, T. YOSHIDA).

S. F.: Sibirien.

J. N.: *Hanaudo-zô.*

b) f. **frequens** n. f. (Taf. 1, f. 21)

Schuppenbekleidung perlenfarbig, meist mit rosigem Anflug. Die Punktstreifen der Flügeldecken in der Regel fein. Körper plump.

Fundorte: Sachalin (Motodomari, 1 Ex., 1/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Nairo, 1 Ex., 10/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI); Hokkoido (Sapporo, 30 Ex., IV.-V. 1924, Autor); Honshu (Sanjo-

dake, 1 Ex., 8/VIII. 1913, S. ISSHIKI, Takao, 1 Ex., 11/XI. 1913, H. TAKABAYASHI).

S. F.: Sibirien.

c) f. **naipoensis** n. f.

Schuppenbekleidung kalkfarbig, unter der Lupe etwas hellgrün oder hellrosig schimmernd. Kleinere Form von den Kurilen.

Fundort: Kurilen (Naipo, 2 Ex., 18/VII. 1927, K. DOI).

d) f. **jezoensis** n. f.

Scheinbar schwarz, in der Regel bleifarbig glänzend, selten teilweise grün oder perlenfarbig beschuppt. Die Punktstreifen der Flügeldecken in der Regel kräftig, sehr selten fein.

Fundorte: Sachalin (Konuma, 1 Ex., 17/VII. 1927, K. TAMANUKI, Otani, 1 Ex., 22/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI); Hokkaido (Teshio, 2 Ex., 5/VII. 1916, S. ISSHIKI, Nayoro, 3 Ex., VI. 1927, Z. KIDA, Aoyama, 14 Ex., 18/V. 1923, Autor, Mukôdoya, 1 Ex., 22/V. 1923, Autor).

19. **Catapionus gracilicornis** ROELOFS

Catapionus gracilicornis ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 157 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 140 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 90 (1896).

Diese bis jetzt nur aus Hokkaido bekannte Art kommt auch auf den Kurilen und in Honshu vor.

Fundorte: Kurilen (Tomari, 1 Ex., 1/VII. 1925, K. DOI, Tofutsu, 3 Ex., 5/VIII. 1925, K. DOI); Hokkaido (Sapporo, sehr häufig, Aoyama, 1 Ex., 8/VI. 1924, Autor, Jozankei, 3 Ex., 4/VII. 1910, Dr. S. MATSUMURA, Teshio, 1 Ex., 3/VII. 1926, S. ISSHIKI, Ins. Rishiri, 1 Ex., 11/VII. 1924, K. DOI); Honshu (Iwate, 1 Ex., 22/VIII. 1902, T. OGASAWARA).

J. N.: *Haiiro-hiôtanzô.*

20. **Catapionus oblongus** n. sp. (Taf. 1, f. 25)

Rüssel etwas kürzer als das Halsschild, seitlich fast parallel, vorn schwach verbreitert, an der Basis an jeder Seite mit einer schrägen Querfurche, die Mittelfurche mit der Stirnfurche zusammenfliessend.

Fühler mässig lang; das erste Geisselglied viel länger als breit, das 2te schlank, das 3te und 4te etwas länger als breit; das erste Keulenglied ein wenig länger als die 3 folgenden zusammen, an der Aussenseite stark schräg abgeschnitten. Halsschild fast so lang wie breit, etwas vor der Mitte am breitesten, unregelmässig gerunzelt, in der Mitte mit einer schmalen Mittelfurche; die Punktierung fein und sehr dicht. Schildchen klein, nach hinten geneigt. Flügeldecken etwas breiter als das Halsschild, ohne deutliche Schulterwinkel, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume breit, jeder Zwischenraum einreihig kurz beborstet, die abwechselnden ganz oder zum Teil schwach erhaben, der 3te Zwischenraum an der Basis viel breiter als der 2te und 4te. Bauch spärlich behaart. Jeder Schenkel gekeult, hinter der Spitze eingeschnürt. Vorderschiene schlank.

Grundfarbe schwarz. Schuppenbekleidung sehr dicht, grau; Schildchen und Bauch unbeschuppt.

Länge: 8 mm (Rüssel ex.). Breite: 3,3 mm.

Fundort: Honshu (Echigo, 30/VII. 1914, K. SHIBAKAWA).

J. N.: *Hoso-hiôtanzô.*

21. **Catapionus obscurus** SHARP (Taf. I, f. 22)

Catapionus obscurus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 90 (1896).

Fundort: Honshu (Suwa, 1 Ex., 31/VIII. 1924, U. KÔNO, Chuzenji, 3 Ex., 30/VII. 1914, E. GALLOIS).

J. N.: *Maru-hiôtanzô.*

22. **Catapionus cuprescens** MOTSCHULSKY (Taf. I, f. 23)

Cneorhinus cuprescens MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., p. 178 (1866); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Diese von MOTSCHULSKY zur Gattung *Cneorrhinus* gestellte Art stimmt in vielen Merkmalen mit der Gattung *Catapionus* SCHÖNH. überein.

Fundort: Honshu (Yonezawa).

J. N.: *Aka-hiôtanzô.*

23. ***Catapionus modestus** ROELOFS

Catapionus modestus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 156 (1876); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 20 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 140 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 90 (1896).

Fundort: Honshu (nach ROELOFS und SHARP).

24. *Catapionus subcostatus FORMANEK

Catapionus subcostatus FORMANEK, Wien. Ent. Zeit., 39, p. 80 (1922).

Fundort: Japan (nach FORMANEK).

Gattung Dermatoxenus MARSHALL

Dermatoxenus MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 51 (1916).

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Flügeldecken ohne Pustelbildung. ......*D. clathratus* ROELOFS

1′ Flügeldecken mit deutlichen Pustelbildungen.

2″ Rüssel an der Spitze Y-artig gekielt. Die Pustelbildungen der Flügeldecken schwächer. ....*D. caesicollis* GYLLENHAL

2′ Rüssel an der Spitze halbkreisförmig gekielt. Die Pustelbildungen der Flügeldecken stärker. ....*D. nodosus* MOTSCHULSKY

25. Dermatoxenus clathratus ROELOFS (Taf. 1, f. 24)

Catapionus clathratus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 157 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 20 (1879); SCHÖNFELDT Cat. Col. Jap., p. 140 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 89 (1896).

Dermatoxenus clathratus MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 51 (1916).

Fundorte: Honshu (Chichibu, 3 Ex., 10/VII. 1913, H. TAKABAYASHI, Kii, 1 Ex., 26/V. 1913, Dr. S. MATSUMURA, Sanjodake, 2 Ex., 8/VIII. 1913, S. ISSHIKI); Shikoku (Matsuyama, 1 Ex., IX, 1913, Dr. S. MATSUMURA, Awa, 4 Ex., 4/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Nagayu, 1 Ex., 4/V. 1910, T. OTSUKA).

J. N.: *Usu-hiôtanzô.*

26. Dermatoxenus caesicollis GYLLENHAL

Lagostomus caesicollis GYLLENHAL, Schönh. Gen. Curc., I. p. 619 (1833).

Dermatodes caesicollis HELLER, Ent. Mitt., IV, p. 208 u. 212 (1915).

Dermatoxenus caesicollis MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 51 (1916).

HAROLD berichtet diese Art (*Dermatodes caesicollis,* Deutsch.

Ent. Zeitschr., p. 359 (1877)) aus Honshu, mir aber ist sie aus dieser Lokalität noch nicht bekannt.

Fundort: Formosa (Taipin, 5 Ex., 8/V. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

S. F.: Java.

J. N.: *Ko-shirokobu-zô.*

27. **Dermatoxenus nodosus** MOTSCHULSKY (Taf. 1, f. 20)

Cneorhinus ? nodosus MOTSCHELSKY, Etud. Ent., IX, p. 21 (1860).

Cneorrhinus nodosus LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Dermatodes nodosus MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., p. 179 (1866); HAROLD, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXI, p. 359 (1877).

Catapionus nodosus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 89 (1896).

Episomus turritus MATSUMURA (nec GYLLENHAL), Thous. Ins. Jap., IV, p. 2, Pl. 56, f. 4 (1906).

Dermatoxenus nodosus MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 51 (1916).

Fundort: Honshu (Aomori, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Hirosaki, 3 Ex., 17/VIII, 1919, Dr. S. MATSUMURA, Iwate, 2 Ex., 22/VI. 1900 u. 8/VII. 1901, T. OGASAWARA, Tokio, 3 Ex., 29/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Chichibu, 1 Ex., 8/VII. 1913, H. TAKABAYASHI, Chuzenji, 2 Ex., 19/VIII. 1916 u. 8/VII. 1917, E. GALLOIS, Misaki, 2 Ex., 18–21/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA, Wakayama, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Osaka, 1 Ex., 22/V. 1914, Dr. S. MATSUMURA).

Nach SHARP kommt diese Art auch in China sowie Assam vor.

J. N.: *Hime-shirokobu-zô.*

Gattung **Dermatodes** SCHÖNHERR

Dermatodes SCHÖNHERR, Gen. Curc., V, p. 895 (1840).

Lagostomus SCHÖNHERR, Gen. Curc., I, p. 612 (1833).

Für unsre Fauna kommen 3 mir unbekannte Arten in Betracht:

28. **Dermatodes (?) interstitialis** MOTSCHULSKY

Dermatodes interstitialis MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., I, p. 179 (1866); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887); HELLER, Ent. Mitteil., IV, p. 217 (1915).

Fundort: Japan (nach MOTSCHULSKY).

29. **Dermatodes (?) carinulatus** MOTSCHULSKY

Dermatodes carinulatus MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., I, p. 179 (1866); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887); HELLER, Ent. Mitteil., IV, p. 217 (1915).

Fundort: Japan (nach MOTSCHULSKY).

30. **Dermatodes costatus** GYLLENHAL

Lagostomus costatus GYLLENHAL, Schönh. Gen. Curc., I, p. 616 (1833).

Dermatodes costatus HELLER, Ent. Mitteil., IV, P. 217 (1915).

Fundort: Japan (nach HELLER).

S. F.: Java.

Tribus *Tanymecini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1″ Rüssel an der Basis mit einer Querfurche.

2″ Schildchen unsichtbar. .... Gattung *Amystax* ROELOFS

2′ Schildchen sichtbar. ...... Gattung *Enaptorrhinus* WATERHOUSE

1′ Rüssel an der Basis ohne Querfurche.

3″ Hautflügel vorhanden. Flügeldecken mit entwickelten Schulterwinkeln.

4″ Klauen frei.

4″ Vorderbrust hinter den Vorderhüften ohne Höcker, der Vorderrand beim Männchen mit einer kragenartigen Vorragung. Mittelschiene beim Weibchen mit grossem langem Enddorn. .... Gattung *Chlorophanus* GERMAR

5′ Vorderbrust hinter den Vorderhüften mit 2 einander genäherten Höckern, der Vorderrand einfach. .... Gattung *Hypomeces* SCHÖNHERR

4′ Klauen an der Basis verwachsen.... .... Gattung *Tanymecus* SCHÖNHERR

3′ Hautflügel degeneriert. Flügeldecken ohne Schulterwinkel.

6″ Klauen frei.

7″ Mandibeln einfach, nicht stark lappig abgeflacht. .... Gattung *Scepticus* ROELOFS

7′ Mandibeln an der Spitze stark abgeflacht und lappig vorgezogen. ....Gattung *Meotiorhynchus* SHARP

6′ Klauen an der Basis verwachsen.

8″ Flügeldecken an der Basis fein kielartig gerandet.

9″ Hinterschiene mit geschlossenem Körbchen. .... Gattung *Sympiezomias* FAUST

9′ Hinterschiene ohne geschlossenes Körbchen. .... Gattung *Piazomias* SCHÖNHERR

8′ Flügeldecken an der Basis einfach, weder gerandet noch gekielt. ....Gattung *Eutinops* FAUST

Gattung **Amystax** ROELOFS

Amystax ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 159 (1873).

Die Gattung wird nur von einer Art vertreten:

31. **Amystax fasciatus** ROELOFS

Amystax fasciatus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 160, t. II, f. 2 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 87 (1896).

Fundorte: Honshu (Omi, 1 Ex., 18/VI. 1910, T. OTSUKA, Hagi, 1 Ex., 9/VIII. 1904, Dr. S. MATSUMURA, Tanigumi, 1 Ex., 21/V. 1906, Dr. S. MATSUMURA); Shikoku (Tosa, 2 Ex., 27/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Iyo, 1 Ex., 21/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA).

Nach YOKOYAMA und KANO kommt diese Art auch in Sachalin (Tokio Dobutsugaku Zasshi, XXXIV, p. 34, 1926) vor, aber es scheint mir sehr fraglich.

J. N.: *Obimon-hiôtanzô.*

Gattung **Enaptorrhinus** WATERHOUSE

Enaptorrhinus WATERHOUSE, Trans. Ent. Soc. Lond., Ser. 2, II, p. 179 (1853).

Die Gattung enthält nur wenige Arten, von denen eine in Korea vorkommt:

32. ***Enaptorrhinus granulatus** PASCOE (Taf. 1, f. 15)

Enaptorhinus granulatus FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 2 (1891).

Fundort : Korea (nach FAUST).

Gattung **Tanymecus** SCHÖNHERR

Tanymecus SCHÖNHERR, Disp. Meth,, p. 127 (1827).
Asemus SCHÖNHERR, Disp. Meth., p. 129 (1826).
Esamus CHEVROLAT, Ann. Sóc. Ent. Fr., p. 255 (1880).
Cercophorus CHEVROLAT, Ann. Soc. Ent. Fr., p. 259 (1880).
Für unsre Fauna kommt nur eine Art in Betracht :

33. **Tanymecus circumdatus** WIEDEMANN (Taf. 1, f. 13)

Curculio circumdatus WIEDEMANN, Germ. Mag., IV, p. 156 (1821).

Tanymecus rusticus GYLLENHAL, Schönh. Gen. Curc., II, p. 83 (1834); FÅHRAEUS, Schönh. Gen. Curc., VI, 1, p 235 (1840); MATSUMURA, Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 221 (1915).

Tanymecus circumdatus MÄKLIN, Act. Soc. Fenn., VII, p. 129 (1863); FAUST, Ann. Mus. Civ. Genova, XXXIV, p. 180 (1895); MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 72 u. 90 (1916).

Esamus falsus CHEVROLAT, Ann. Soc. Ent. Fr., p. 257 (1880).

Esamus leucocephalus CHEVROLAT, l. c.

Esamus albicinctus CHEVROLAT, l. c. p. 258.

Esamus polygrammus CHEVROLAT, l. c.

Tanymecus subaureus DESBROCHERS DES LOGES, C. R. Soc. Ent. Belg., XXXV, p. ccclv (1891).

Tanymecus (*Hypomeces*) *rusticus* MATSUMURA, Schädl. u. Nützl. Ins. v. Zuckerrohr Formosas, p. 35, t. XXVII, f. 12 u. t. XXIV, f. b (1910).

Fundort : Formosa (Tainan, zahlreiche Exemplare, VI-VII, Dr. S. MATSUMURA, S. ISHIDA u. S. TAKANO, Ako, 3 Ex., 11/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Shinka, VIII. 1925, M. MATSUDA).

S. F. : Burma, Assam, Punjab, Nepal, Indien, China.

J. N. : *Haiirozô.*

Gattung **Hypomeces** SCHÖNHERR

Hypomeces SCHÖNHERR, Disp. Meth., p. 124 (1826).

Hypomecus REITTER, Verh. Naturf. Vereins, Brünn, LI, p. 31 (1913).

Hier kommt nur eine in der Färbung der Schuppenbekleidung sehr veränderliche Art aus Formosa in Betracht :

34. **Hypomeces squamosus** FABRICIUS (Taf. 1, f. 14).

Curculio squamosus FABRICIUS, Ent. Syst., 1, 2, p. 452 (1792).

Curculio pulverulentus FABRICIUS, l. c.

Curculio pulviger HERBST, Käf., VI, p. 480 (1795).

Curculio aurulentus HERBST, Käf., VII, p. 13, t. 96, f. 6 (1797).

Curculio orientalis OLIVIER, Ent., V, 83, p. 321, t. 6, f. 66 (1807).

Hypomeces squamosus BOHEMAN, Schönh. Gen. Curc., II, p. 71 (1834); MARSHALL, Fauna Brit. Ind., Curc., p. 116 (1916); MATSUMURA, Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 221 (1915).

Hypomeces fabrici FAUST, Ann. Soc. Ent. Fr., p. 506 (1893).

Hypomeces auricephalus FAUST, l. c.

Hypomeces fabricii var. *dispar* FAUST, Ann. Mus. Civ. Genova, XXXIV, p. 184 (1895).

Atmetonychus peregrinus MATSUMURA (nec OLIVIER), Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 221, t. XXVIII, f. 5 (1915).

Atmetonychus gossypi MATSUMURA, l. c. p. 221 (1915).

Fundort: Formosa (Shinsha, 2 Ex., 12/XI. 1906, Dr. S. MATSUMURA, 1 Ex., 23/VIII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Shizangan, 1 Ex., 8/IX. 1925, M. KATÔ, 5 Ex., 3/VII. 1925, Autor, Taihoku, 1 Ex., 16/VIII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Taichu, 3 Ex., 25/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

S. F.: Burma, Siam, Sumatra, Java, Philippinen, China.

J. N.: *Wata-ô-aozô.*

Gattung **Chlorophanus** GERMAR

Chlorophanus GERMAR, Ins. Spec. nov., p. 440 (1824).

Phaeonodes SCHÖNHERR, Gen. Curc., II, p. 69 (1834).

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Der 8te Zwischenraum der Flügeldecken dichter und heller beschuppt als die Umgebung.

2'' Rüsselrücken an der Basis breiter, so dass die Fühlerfurche von oben nicht bis zu den Augen sichtbar ist. Schuppenbekleidung gelblichgrün. .... *C. planus* SHARP

2' Rüsselrücken an den Seiten parallel, Fühlerfurche von oben bis zu den Augen sichtbar.

3'' Der 2te und 10te Zwischenraum am Ende sich vereinigend.

4″ Schuppenbekleidung dicht, gelblichgrün oder blassgrün. .... *C. grandis* ROELOFS

4′ Oberseite scheinbar schwarz, die Schuppenbekleidung sparsam. .... *C. grandis* f. *konumensis* n. f.

3′ Der 2te und 10te Zwischenraum enden einzeln.

5″ Zwischenräume schwach gewölbt, der 5te und 8te Zwischenraum einzeln endend. ....*C. rugicollis* n. sp.

5′ Zwischenräume flach, der 5te und 7te Zwischenraum einzeln endend. ....*C. sibiricus* GYLLENHAL

1′ Der 8te Zwischenraum nicht heller beschuppt.

6″ Die abwechselnden Zwischenräume etwas erhöhter als die anderen. Die Schuppenbekleidung der Flügeldecken blassgrün, die des 10ten Zwischenraums heller. ....*C. lineolus* MOTSCHULSKY

6′ .Die abwechselnden Zwischenräume nicht mehr gewölbt als die anderen. Flügeldecken einfarbig grün beschuppt, an den Seiten manchmal gelb bestäubt. ....*C. auripes* FAUST

35. **Chlorophanus planus** SHARP

Chlorophanus planus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 111 (1896).

Fundorte: Honshu (Abiko in der Präf. Chiba, 1 ♀, S. HIRAYAMA); Shikoku (Iyo, 1 ♀, S. ARAKAWA).

J. N.: *Hime-ô-aozô.*

36. **Chlorophanus grandis** ROELOFS

Chlorophanus grandis ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 162 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887); FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 2 (1891); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 111 (1896); MATSUMURA, Thous. Ins. Jap., IV, p. 14, t. LIV, f. 25 (1906); id., Konchu-bunrui-gaku, II, p. 99 (1915); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 217 (1915); REITTER, Wien. Ent. Zeit., XXXIV, p. 176 (1915).

Fundorte: Sachalin (Toyohara, 2 ♀, Dr. S. MATSUMURA, Kawakami, 2 ♂, Dr. S. MATSUMURA, Otani, 1 ♂, 22/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Nairo, 1 ♀, 10/VIII. 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI, Konuma, 1 ♀, 24/VII. 1927, K. TAMANUKI, 1 ♂ u. 1 ♀, VII. 1927, Y. MIWA u. S. MINOWA, Shimizu, 1 ♀, 8/VIII. 1910, Dr. K. OGUMA); Hokkaido (Jozankei, 1 ♀, VIII. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Sapporo, 2 ♂ u. 3 ♀, 15/VII. 1927, Autor, Akan, 2 ♂ u. 1 ♀, 11/VII. 1928, Autor); Honshu (Tamagawa in der Präf. Tokio, 8 Ex., 19/V. 1912,

H. TAKABAYASHI; 11 Ex., 1/VI. 1913, E. GALLOIS, Maruko, 1 ♂ u. 1 ♀, 31/V. 1914, E. GALLOIS, Shimauchi in der Präf. Nagano, 1 ♂, 23/VI. 1925, Autor, Kamikochi, 1 ♂ u. 1 ♀. 4/VIII. 1925, Y. OTA); Kiushu (1 ♂, VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Ô-aozô.*

In der Färbung, Form und Grösse veränderlich, die Stücke aus Honshu meist dicht gelblichgrün beschuppt, die aus Hokkaido und Sachalin blassgrün oder etwas bläulichgrün. Ausserdem umfasst diese Art noch die folgenden 3 Formen.

a) *f. **lugubris** SHARP

Chlorophanus grandis var. *lugubris* SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 111 (1896).

Fundort: Honshu (nach SHARP).

b) *f. **metallescens** SHARP

Chlorophanus grandis var. *metallescens* SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 111 (1896).

Fundort: Honshu (nach SHARP).

c) f. **konumensis** n. f.

Scheinbar schwarz, an den Seiten und unten bräunlichgrün beschuppt, Oberseite nur spärlich beschuppt.

Fundort: Sachalin (Konuma, 1 ♂ u. 1 ♀, VII. 1927, Y. MIWA u. S. MINOWA).

37. **Chlorophanus rugicollis** n. sp. (Taf. 1, f. 11)

Dem *C. grandis* ähnlich, aber der 2te und 10te Zwischenraum einzeln endend und das Halsschild deutlich schräg gerunzelt.

♀. Scheitel schwach gewölbt. Rüssel parallelseitig, der Rücken nach hinten etwas verschmälert, der Mittelkiel scharf, die Randkiele etwas stumpfer. Halsschild fast so lang wie breit, an den Seiten nach vorn allmählich verschmälert, an der Basis stark zweibuchtig, die Oberseite mässig stark schräg gerunzelt, in der Mitte mit undeutlicher Mittelfurche. Schildchen klein, mit haarförmigen Schuppen sehr dicht beschuppt. Flügeldecken an den Seiten fast parallel, an der Spitze einzeln zugespitzt; die Punktstreifen mässig stark; die Zwischenräume breit, schwach gewölbt, die abwechselnden etwas mehr erhöht als die anderen, der 2te, 5te, 8te und 10te Zwischenraum einzeln endend. Das erste Bauchsegment in der Mitte schwach niedergedrückt, das 5te am

Hinterrand kahl und in der Mitte beulig erhaben. Alle Schenkel gekeult. Vorderschiene an der Spitze nach innen stark gekrümmt. Die Endsporne der Mittelschiene lang und kräftig.

Grundfarbe schwarz. Schuppenbekleidung dicht, blassgrün; Halsschild an den Seiten und Flügeldecken allein auf dem 8ten Zwischenraum dichter und heller beschuppt. Behaarung weiss, fein und anliegend.

Länge: 10 mm (Rüssel excl.). Breite: 4 mm.

Fundort: Honshu (Kogota, 1 ♀, 16/VI. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Muneziwa-ô-aozô.*

38. **Chlorophanus sibiricus** GYLLENHAL

Chlorophanus sibiricus GYLLENHAL, Gen. Curc., II, p. 65 (1834); FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 2 (1891); REITTER, Wien. Ent. Zeit., XXXIV, p. 175 (1915).

Chlorophanus parallelocollis MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., IV, p. 496 (1859).

Chlorophanus sibiricus var. *parallelocollis* FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross. XXI, p, 2 (1891).

Chlorophanus brachythorax MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., IV, p. 496 (1859).

Chlorophanus bidens MOTSCHULSKY, Bull. Mosc., IV, p. 496 (1859).

Chlorophanus foveolatus MOTSCHULSKY, l. c.

Chlorophanus scabricollis MOTSCHULSKY, SCHRENK's Reise, p. 166 (1860).

Fundort: Korea (Kôrio, 1 ♀, 20/VIII. 1908, K. INOUE).

S. F.: China, Sibirien.

J. N.: *Atodaka-ô-aozô.*

39. **Chlorophanus lineolus** MOTSCHULSKY

Chlorophanus lineolus MOTSCHULSKY, Etud. Ent., p. 54 (1853); REITTER, Wien. Ent. Zeit., XXXIV, p. 183 (1915); HELLER, Ent. Mitt., I. 11, p. 364 (1912).

Fundort: Formosa (Taihoku, 1 ♀, 11/IX. 1925, S. AKASAKA).

S. F.: China.

J. N.: *Kiberi-ô-aozô.*

40. **Chlorophanus auripes** FAUST (Taf. 1, f. 12)

Chlorophanus auripes FAUST, Stett. Ent. Zeit., p. 94 (1887);

REITTER, Wien. Ent. Zeit., XXXIV, p. 183 (1915); KÔNO, Ins. Mats., II, p. 166 (1928).

Fundort: Korea (Keijo, 2 ♂ u. 2 ♀, 6/VIII. 1926, S. ITO, Séoul, 1 ♀, 12/VII. 1919, E. GALLOIS).

S. F.: China.

J. N.: *Akaashi-ô-aozô.*

Gattung **Scepticus** ROELOFS

Scepticus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 158 (1873).
Copanopachys ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 7 (1880).

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Zwischenräume abwechselnd stark gewölbt. .... *S. insularis* ROELOFS

1′ Zwischenräume gleichmässig flach oder nur schwach gewölbt.

2″ Der 2te Zwischenraum kaum schmäler als der 3te. Schuppenbekleidung schmutzigbraun. .... *S. minowai* n. sp.

2′ Der 2te Zwischenraum deutlich schmäler als der 3te.

3″ Augen halbkugelig stark vorgewölbt. Vorderschiene an der Spitze nach aussen nicht oder schwach erweitert.

4″ Der 8te und 9te Zwischenraum am Ende gleich breit. .... *S. hachijoensis* n. sp.

4′ Der 8te Zwischenraum hinten viel schmäler als der 9te.

5″ Körper breiter und flacher. Bekleidung kalkfarbig. .... *S. uniformis* n. sp.

5′ Körper schmäler und mehr gewölbt. Bekleidung grau und etwas dunkel gescheckt, selten einfarbig schmutzig grau. .... *S. griseus* ROELOFS

3′ Augen flach gewölbt. Vorderschiene an der Spitze nach aussen deutlich erweitert. .... *S. tigrinus* ROELOFS

41. **Scepticus insularis** ROELOFS

Scepticus insularis ROELOFS, Ann, Soc. Ent. Belg., XVI, p. 158 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 87 (1896).

Fundorte: Sachalin (Kiminai, 1 Ex., VII. 1927, Y. MIWA u. S. MINOWA, Odomari, 1 Ex., 28/VII, 1914, S. ISSHIKI u. J. ADACHI); Hokkaido (Sapporo, 1 Ex., 9/V. 1910, 1 Ex., 20/VI. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Jozankei, 1 Ex., 2/VII. 1912, Dr. S. MATSUMURA, Aoyama,

3 Ex., 8/VI. 1924, Autor); Honshu (Chuzenji, 2 Ex., 11/VII. 1917, E. GALLOIS, Tokio, 1 Ex., 3/VI. 1914, E. GALLOIS, Takao, 1 Ex., 8/VI. 1913, E. GALLOIS, Ins. Sado, 3 Ex., 13/VIII. 1928, K. DOI).

J. N.: *Kuwa-hiôtanzô.*

42. **Scepticus minowai** n. sp.

Eine dem *S. griseus* ROELOFS ähnliche Art, aber Körper viel kleiner und mehr gewölbt, und der 2te Zwischenraum der Flügeldecken kaum schmäler als der 3te.

Grundfarbe schwarz; Fühler dunkelrot. Schuppenbekleidung schmutziggrau, sehr dicht; Behaarung kurz, weiss.

Kopf spärlich beschuppt, stark längsgerunzelt, in der Mitte mit tiefer Mittelfurche; Stirn seitlich am Oberrand jedes Auges aufgetrieben. Rüssel quadratisch, oben mit 5 starken Längsfurchen, welche vorn allmählich verschwinden, ohne hintere Querfurche. Fühler kurz und kräftig. Schaft überragt den Vorderrand des Auges etwas. Das erste und 2te Geisselglied deutlich länger als breit, das 3te-6te quer, das 7te viel breiter als die vorhergehenden und etwas kürzer als breit. Keule kräftig, kurz. Halsschild deutlich breiter als lang, unregelmässig grob punktiert, in der Mitte mit kurzem Längsstrich, seitlich gerundet. Flügeldecken anderthalbmal so lang wie breit, in der Mitte am breitesten, vorn und hinten gleichmässig im Bogen verschmälert, ohne Schulterbeule und Leistung; die Punktstreifen mässig kräftig, der 9te und 10te Streifen in der Gegend der Hinterhüften einander stark genähert; die Zwischenräume flach gewölbt, je einreihig kurz behaart. Unterseite wie die Flügeldecken dicht beschuppt und kurz behaart.

Länge: 5,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 2,5 mm.

Fundort: Okinawa (Ins. Yaku, VII. 1928, S. MINOWA).

J. N.: *Minowa-hiôtanzô.*

43. **Scepticus tigrinus** ROELOFS

Piazomias tigrinus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 161 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Copanopachys tigrinus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 7 (1880).

Copanochys tigrinus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 84 (1896).

Diese Art ist in der Färbung und Körperform dem *Meotiorhynchus querendus* SHARP sehr ähnlich, besonders in der an der Spitze nach

ıussen erweiterten Vorderschiene und in den glänzenden Körbchen der Hinterschiene. Mandibeln an der Spitze schwach abgeflacht und :twas vorgezogen.

Fundorte: Hokkaido (Muroran, 7 Ex., 12/VI. 1903, Dr. S. MATSUMURA, Zenibako, 1 Ex., 4/VI. 1916, Dr. S. MATSUMURA); Honshu (Shiriya in der Präf. Aomori, 3 Ex., 30/VII. 1923, Autor); Formosa (noch ROELOFS).

J. N.: *Sunamuguri-hiôtanzô.*

44. **Scepticus griseus** ROELOFS

Piazomias griseus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 162 1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap. p. 141 (1887).

Copanopachys griseus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 8 1889); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 85 (1896).

Fundorte: Honshu (Wakayama, 1 Ex., F. WADA, Akashi, 1 Ex., 1/VI. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Gifu, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA); Shikoku (Awa, 1 Ex., 9/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Beppu, 2 Ex., 1/VIII. 1916, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Sabi-hiôtanzô.*

45. **Scepticus uniformis** n. sp. (Taf. 1, f. 16)

Eine nahe verwandte Art von *S. griseus* ROELOFS, ist aber flacher und breiter im Körperbau.

Stirn in der Mitte mit einer feinen Mittelfurche. Augen klein, halbkugelig stark vorgewölbt. Rüssel fast so lang wie breit, auf dem Rücken mit 5 feinen Furchen. Fühler kräftig, Schaft überragt den Vorderrand des Auges etwas; das erste Geisselglied fast so lang wie das 2te, beide viel länger als breit, das 3te-6te breiter als lang, das 7te zur Keule gehörend; Keule kräftig, das erste Glied viel breiter als lang, das 2te noch viel kürzer. Halsschild breiter als lang, hinter dem Vorderrand schwach eingeschnürt; die Mittelfurche undeutlich, manchmal ohne solche; die Punktierung sparsam. Schildchen klein, dreieckig. Flügeldecken flach gewölbt, an den Seiten gleichmässig stark bauchartig abgerundet; die Punktstreifen fein, der 8te Zwischenraum am Ende viel schmäler als der 9te. Das 2te Bauchsegment am Vorderrand zweibuchtig, in der Mitte länger als die folgenden 2

Segmente zusammen. Vorderschiene an der Aussenseite gerade, an der Spitze aussen schwach und innen mässig stark erweitert. Das Körbchen der Hinterschiene schmal geschlossen.

Schuppenbekleidung sehr dicht, kalkfarbig; die einzelnen Schuppen rundlich. Behaarung sparsam, weiss.

Länge: 5–7 mm (Rüssel excl.). Breite: 2,6–3,5 mm.

Fundort: Okinawa (16 Ex., III. 1906 u. V. 1911, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Haiiro-hiôtanzô.*

46. **Scepticus hachijoensis** n. sp.

Von der Form des *S. tigrinus* ROELOFS, aber etwas schmäler und von ihm durch die halbkugelig vorgewölbten Augen verschieden.

Stirn in der Mitte mit einer feinen Furche. Rüssel fast so lang wie breit, parallelseitig, in der Mitte mit einer deutlichen Furche. Fühler kurz, Schaft überragt den Vorderrand des Auges; das erste und 2te Geisselglied viel länger als breit, das 2te etwas kürzer als das erste, das 3te-6te breiter als lang, das 7te so lang wie breit; Keule kurz und kräftig. Halsschild breiter als lang, vor der Mitte am breitesten, in der Mitte mit undeutlicher Furche, an den Seiten schwach abgerundet; die Punktierung grob, mässig dicht. Schildchen sehr klein. Flügeldecken bauchig, die breiteste Stelle liegt weit hinter der Mitte, an jeder Seite der Hinterhälfte mit einem Eindruck; die Punktstreifen fein; der 8te Zwischenraum bis zum Ende fast so breit wie der 9te. Vorderschiene an der Spitze nach innen schwach gekrümmt. Das Körbchen der Hinterschiene undeutlich geschlossen.

Grundfarbe schwarz. Schuppenbekleidung sehr dicht, schmutzig grau oder schmutzig braun. Behaarung sparsam, grau.

Länge: 7–9 mm (Rüssel excl.). Breite: 3,6–4,5 mm.

Fundort: Ins. Hachijo (7 Ex., VIII. 1915. Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Hachijo-hiôtanzô.*

Gattung **Meotiorhynchus** SHARP

Meotiorhynchus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 85 (1896).

Hiervon ist nur eine einzige Art bekannt:

47. **Meotiorhynchus querendus** (Taf. 1, f. 17)

Meotiorhynchus querendus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 86 (1896).

Scepticus lateralis MATSUMURA, Jour. Agr. Coll. Sapporo, IV, p. 130 (1911); MURASE, Konchusekai, Gifu, XXX, p. 297 (1926); YOKOYAMA u. KANO, Tokio Dobutsugaku Zasshi, XXXIV, p. 34 (1927).

Scepticus lateralis MATSUMURA aus Sachalin ist ganz mit *Meotiorhynchus querendus* SHARP identisch.

Fundorte: Sachalin (Tonnai, 1 Ex., 22/VII. 1911, Dr. K. OGUMA); Kurilen (Shana, 5 Ex., 12/VII. 1927, K. DOI, Shakotan, 1 Ex., 20/VII. 1925, K. DOI); Hokkaido (Zenibako, 2 Ex., 4/VI. 1916, Dr. S. MATSUMURA); Honshu (Aomori, 2 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Wakayama, 5 Ex., VI. 1927, S. SAKAGUCHI).

J. N.: *Shirafu-hiôtanzô.*

Gattung **Piazomias** SCHÖNHERR

Piazomias SCHÖNHERR, Gen. Curc., V, p. 936 (1840).

Hier kommt nur eine mir unbekannte Art aus Korea in Betracht:

48. ***Piazomias griseistrius** KOLBE

Piazomias griseistrius KOLBE, Arch. f. Naturg., Berlin, p. 217 (1887).

Fundort: Korea (nach KOLBE).

Gattung **Sympiezomias** FAUST

Sympiezomias FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 5 (1887).

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Schuppenbekleidung einfarbig, kalkweiss. ......*S. herzi* FAUST

1′ Schuppenbekleidung nicht einfarbig.

2″ Halsschild in der Mitte mit einem gut begrenzten, ziemlich breiten Längsstreifen. Flügeldecken stark bauchig. ...*S. lewisi* ROELOFS

2′ Halsschild in der Mitte undeutlich verdunkelt. Körper etwas schmäler. ....*S. cribricollis* n. sp.

49. **Sympiezomias lewisi** ROELOFS (Taf. 1, f. 9)

Piazomias Lewisi ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XXII, C. R., p. liii (1879); id., Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, p. 6 (1880); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Sympiezomias Lewisi FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 4 (1891).

Piazomias lewisi SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 87 (1896).

Fundorte: Honshu (Takasago, 3 Ex., IV, Dr. S. MATSUMURA, Gifu, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Iwakuni, 3 Ex., 18/V. 1928, S. SATÔ); Kiushu (Kumamoto, 2 Ex., 4/IV. 1907, H. KAWAMURA).

J. N.: *Lewis-hiôtanzô.*

50. Sympiezomias cribricollis n. sp. (Taf. 1, f. 10)

Dem *S. lewisi* ROELOFS ähnlich, aber Körper etwas länger und schmäler und die Längswölbung der Flügeldecken deutlich schwächer, in der Färbung auch etwas verschieden.

Schuppenbekleidung dicht, grau mit kupfrigem Schimmer; Halsschild in der Mitte etwas verdunkelt, die Vorderhälfte und eine Querbinde hinter der Mitte der Flügeldecken (bei jedem Fall die Seiten ausgenommen) braun.

Kopf in der Mitte mit schmaler Längsfurche. Rüssel länger als breit, in der Mitte mit schmaler Mittelfurche, ausserdem jederseits mit einer durch Längskiele scharf begrenzten Längsfurche, an der Spitze V-artig gekielt. Das erste und 2te Geisselglied deutlich länger als breit, das 2te aber etwas kürzer als das erste, das 3te-7te viel kürzer, das 7te deutlich breiter als die vorhergehenden. Halsschild etwas breiter als lang, stark granuliert, in der Mitte mit feiner Mittelfurche, an der Basis gerandet, seitlich stark gerundet. Flügeldecken in der Mitte am breitesten, hinten zugespitzt, an der Basis scharf gerandet; die Punktstreifen fein; die Zwischenräume schwach gewölbt. Das 2te Bauchsegment länger als die 2 folgenden (das 3te und 4te) zusammen. Vorderschiene länger als die hinteren, von der Mitte bis zur Spitze im Bogen gekrümmt, an der Innenseite einreihig ziemlich stark gezähnt. Mittel- und Hinterschiene gerade, je an der Innenseite einreihig schwach gezähnt.

Länge: 7–10 mm (Rüssel exch.). Breite: 3–4 mm.

Fundort: Formosa (Koshun, 2 Ex., 7/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Kuraru, 1 Ex., 9/V. 1927, M. KATO, Horisha, 1 Ex., 30/IV. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Hoso-hiôtanzô.*

51. Sympiezomias herzi FAUST (Taf. 1, f. 8)

Sympiezomias. herzi FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXI, p. 5 (1891).

Diese Art ist neu für Japan, bzw. Okinawa.

Fundort: Okinawa (Erabu, 3 Ex., 17/VII. 1928, S. MINOWA).
S. F.: China.
J. N.: *Shiro-hiôtanzô.*

52. *Sympiezomias velatus CHEVROLAT

Piazomias velatus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 164 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 141 (1887).

Piazomias velatus ? SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 87 (1896).

SHARP äussert sich wie folgt: „I enter this in the Japan list, solely on the authority of Mr. ROELOFS, who says of it, 'Très commun au Japon.' There are, however, no examples of it in the LEWIS collection. Indeed, I have not yet seen any Chinese example of the genus that agrees with the Japanese exponent, and CHEVROLAT described the species from China."—Auch mir ist kein Exemplar von dieser Art aus Japan bekannt.

S. F.: China.

Gattung Eutinops FAUST

Eutinops FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XX, p. 254 (1886).

Hiervon kommt nur eine Art aus Korea in Betracht:

53. Eutinops mongolicus FAUST

Thylacites mongolicus FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XVI, p. 290 (1881).

Eutinops (*Thylacites*) *mongolicus* FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., p. 5 (1887).

Fundort: Korea (Shunsen, 5 Ex., 30/IV. 1928, Dr. J. MURAYAMA).
S. F.: Mongolei.
J. N.: *Ko-maru-hiôtanzô.*

Tribus *Pachyrrhynchini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1″ Rüssel in der Spitzenhälfte angeschwollen, seine Basalhälfte breit und flach eingedrückt. ....Gattung *Pachyrrhynchus* GERMAR

1′ Rüssel in der Spitzenhälfte nicht angeschwollen, an der Basis mit einer Querfurche. ....Gattung *Metapocyrtus* HELLER

Gattung **Pachyrrhynchus** GERMAR

Pachyrrhynchus GERMAR, Ins. Spec. nov., p. 336 (1824).

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Einfarbig schwarz, ohne Schuppenzeichnung. .... *P. infernalis* FAIRMAIRE

1′ Oberseite mit Schuppenmakeln oder Schuppenlinien geziert.

2″ Halsschild und Flügeldecken mit Schuppenmakeln.

3″ Halsschild auf der Oberseite mit 3 Schuppenmakeln. Flügeldecken je mit 8 Schuppenmakeln, ausserdem auf der Naht mit 2 gemeinschaftlichen Makeln. ....*P. sarcites kotoensis* n. subsp.

3′ Halsschild auf der Oberseite mit 4 Schuppenmakeln. Flügeldecken mit je 9 Schuppenmakeln, ohne gemeinschaftlichen Makel auf der Naht. ....*P. tobafolius* KANO

2′ Oberseite mit Schuppenlinien geziert oder grösstenteils beschuppt.

4″ Flügeldecken mit grünen Schuppenlinien.

5″ Halsschild mit einer Mittelschuppenquerbinde und einem mit der Querbinde T-artig zusammenstossenden Schuppenlängsstreifen. .... *P. sonani* n. sp.

5′ Halsschild an jeden Seite mit einem Schuppenstreifen, weder mit Mittelquerbinde noch Mittellängsstreifen versehen. .... *P. yamianus* KANO

4′ Flügeldecken grösstenteils rosafarbig beschuppt, vor und hinter der Mitte mit einer Querbinde von 3 grossen Kahlmakeln. .... *P. orbifer* WATERHOUSE

54. **Pachyrrhynchus infernalis** FAIRMAIRE (Taf. 1, f. 1)

Pachyrhynchus infernalis FAIRMAIRE, Bull. Soc. Ent. Fr., p. 70 (1879).

Pachyrrhynchus niger SAKAGUCHI, Prov. List. Ins. Okinawa Isl., p. 24 (1927).

Diese Art kommt nur auf den südlichen Inseln von Okinawa, Ishigaki und Yayeyama, vor.

Fundort: Okinawa (Ishigaki, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Yayeyama, 2 Ex., VIII. 1907, Dr. S. MATSUMURA, 1 Ex., S. SAKAGUCHI).

J. N.: *Kuro-katazô.*

55. **Pachyrrhynchus yamianus** Kano (Taf. 1, f. 3)

Pachyrrhynchus yamiana Kano, Kontyû, Tokio, III, p. 237, f. 2 (1929).

Diese Art gehört zur Schultze'schen Gruppe XI (Phil. Journ. Science, XXIV, p. 345 (1924)).

Grundfarbe ganz schwarz; Schuppenlinien gelblichgrün.

Stirn sehr fein zerstreut punktiert. Rüssel länger als breit, fein zerstreut punktiert, im apikalen Teil breiter als an der Basis, in der Basalhälfte mit einem flachen Eindruck, dieser Eindruck in der Vorderhälfte mit 2 durch schmale Mittelfurche geteilten Schuppenmakeln, jederseits entlang den Augenunterrand mit einem streifenartigen Schuppenmakel. Halsschild deutlich breiter als lang, an den Seiten stark abgerundet, am Vorder- und Hinterrand je mit einer schmalen Schuppenbinde gesäumt und seitlich je mit einer über die Vorderhüften verlaufenden Längslinie, ausserdem innerhalb der Hinterecken jederseits mit einer bis etwas vor den Vorderrand reichenden Schuppenlinie. Flügeldecken oval, die grösste Breite liegt fast in der Mitte, die Punktstreifen fein, in der Anordnung der Schuppenlinien mit der Heller'schen Beschreibung von *P. nobilis* fast übereinstimmend: in der Mitte mit einer Schuppenquerbinde, der 3te und 9te Zwischenraum mit einer von einer Querbinde unterbrochenen Schuppenlinie, der 5te Zwischenraum vor und hinter der Mitte je mit einem etwas verlängerten Schuppenmakel, die Nahtzwischenräume hinten vor der Spitze der Flügeldecken mit einem gemeinschaftlichen Schuppenmakel, eine lange Schuppenlängslinie auf dem 7ten Zwischenraum gekreuzt mit der Querbinde, aber verkürzt an der Basis. Mittel- und Hinterbrust sowie auch das erste Bauchsegment an den Seiten makelartig beschuppt. Jeder Schenkel auf dem Rücken vor der Mitte strichelartig und vor der Spitze ringsum beschuppt.

Länge: 13,5 mm (ohne Rüssel). Breite: 6 mm.

Fundort: Kotosho (2 Ex., 10/III. –4/IV. 1920, J. Sonan u. T. Okuni).

J. N.: *Suji-katazô.*

56. **Pachyrrhynchus tobafolius** Kano (Taf. 1, f. 5)

Pachyrrhynchus tobafolia Kano, Kontyû, Tokio, III, p. 237, f. 1

Dem *P. perpulcher* WATERH. (Proc. Ent. Soc., p. 24 (1841)) ähnlich, aber der Eindruck des Rüssels ohne Mittelfurche, die Flügeldecken an der Spitze neben der Naht je mit einer kurzen Längsfurche, die Schuppenmakel grösser und länger.

Glänzend schwarz mit grossen grünlichblauen oder blassblauen Schuppenmakeln.

Kopf zwischen den Augen mit einem grossen Schuppenmakel, seitlich unter den Augen dicht beschuppt. Rüssel länger als breit, breiter am Apex als an der Basis, vor der Mitte fein punktiert, dicht hinter der Querabstufung mit einem grossen rundlichen Eindruck, an den Seiten vor den Augen mit je einer Längsgrube. Halsschild kaum breiter als lang, sehr fein spärlich punktiert, an den Seiten stark abgerundet, hinter dem Vorderrand mit 2 rundlichen und am Hinterrand mit 2 länglichen Schuppenmakeln, unten entlang die Vorderhüfte je mit einem grossen Längsmakel. Flügeldecken verkehrt eiförmig, mit sehr feinen Punktstreifen, der Naht- und Randstreifen hinten vor der Spitze längsfurchig eingeprägt; jede Decke mit 9 Schuppenmakeln, von denen sind: 1 Spitzenmakel, 2 Marginalmakel und die anderen 6 in 3 Querreihen angeordnet, der hintere Marginalmakel längsstreifenartig verlängert, ohne gemeinschaftlichen Nahtmakel. Die Epimeren und der Fortsatz der Mittelbrust und die Hinterbrust überall dicht beschuppt. Das erste und 2te Bauchsegment je mit grossen seitlichen Makeln. Jeder Schenkel auf der Basalhälfte streifenartig und vor der Spitze ringsum beschuppt.

Länge: 15 mm (Rüssel excl.). Breite: 6 mm.

Fundort: Kotosho (1 ♂ u. 1 ♀, 10/III.—14/IV. 1920, J. SONAN u. T. OKUNI).

J. N.: *Koto-katozô.*

57. **Pachyrrhynchus sarcitis kotoensis** n. subsp. (Taf. 1, f. 4)

Unterscheidet sich von der Stammform[1] durch die grösseren Schuppenmakel und ihre Anordnung.

Stark schwarz glänzend mit blassblauen Schuppenmakeln.

Kopf zwischen den Augen mit einem grossen rundlichen Schuppenmakel. Rüssel breiter als lang, an der Spitze breiter als an der Basis, vor der Mitte sehr fein und spärlich punktiert, hinter der Mitte im

grossen Eindruck mit einem Querschuppenmakel, jederseits vor dem Auge mit einer Längsfurche, entlang den Augenrand mit einem streifenartigen Schuppenmakel. Halsschild ein wenig länger als breit, kaum merkbar punktiert, seitlich an der Basis parallelseitig, dann nach vorn im mässig starken Bogen abgerundet, so dass die grösste Breite etwas vor der Mitte liegt, am Hinterrand in der Mitte mit einem Schuppenmakel, seitlich vor der Mitte mit 2 rundlichen Makeln und an jeder Seite entlang die Vorderhüfte mit einem grossen Längsstreifen, welcher vom Vorder- bis zum Hinterrand reicht. Flügeldecken etwas vor der Mitte am breitesten, die Punktstreifen nur vor der Spitze der Decken sichtbar, der Randstreifen hinten furchig eingeprägt, vor der Spitze neben der Naht je mit einem Längseindruck; Schuppenmakeln insgesamt 18, d. h. 2 gemeinsame auf der Naht und jeder Decke mit weiteren 8, von denen 2 an der Basis, 2 in einer Querreihe vor der Mitte und 1 dreieckiger vor der Spitze, ausserdem der Randstreifen an der Spitze kammartig beschuppt. Mittel- und Hinterbrust ebenso wie 2 basale Bauchsegmente an den Seiten makelartig beschuppt. Jeder Schenkel unten vor der Spitze mit einem kleinen Schuppenmakel.

Länge: 14–16 mm (Rüssel excl.). Breite: 6–7 mm.

Fundort: Kotosho (1 Ex., 20/VII. 1912, Dr. T. SHIRAKI, 1 Ex., 10/III—14/IV. 1920, J. SONAN u. T. OKUNI).

J. N.: *Marumon-katazô.*

58. **Pachyrrhynchus sonani** n. sp. (Taf. 1, f. 6)

Gehört zur SCHULTZE'schen Gruppe I (Phil. Journ. Science, XXIII, p. 634 (1923)).

Verwandt mit dem philippinischen *P. moniliferus chevrolati* EYD. et SOUL. (Rev. Zool., P. 266 (1839)), von diesem aber durch die unbeschuppte Naht, die breitere von der Querbinde nicht unterbrochenen Dorsal- und Randschuppenstreifen und den am Ende streifenartig beschuppten 5ten Zwischenraum verschieden.

Stark schwarz glänzed mit grünen Schuppenlinien.

Kopf fein und spärlich punktiert, zwischen den Augen mit einem grossen Schuppenmakel, an jeder Seite unter dem Augenrand mit einem grossen Schuppenstreifen. Rüssel ein wenig länger als breit, vor der Mitte fein und spärlich punktiert, die Basalhälfte mit einem flachen Quereindruck und viel spärlicher punktiert als auf der Vorderhälfte, an den Seiten vor und hinter der Fühlerfurche dicht

beschuppt. Halsschild ein wenig kürzer als breit, sehr fein und zerstreut punktiert, an den Seiten abgerundet, am Vorderrand der ganzen Breite nach mit einer Schuppenbinde gesäumt, diese an den Seiten entlang den Vorderhüften nach hinten gezogen und bis zum Hinterrand reichend, in der Mitte mit einer Querbinde, die Basalhälfte mit einer einfachen, mit einer Querbinde T-artig zusammenstossenden Schuppenmittellinie. Flügeldecken in der Mitte am breitesten, mit deutlichen Punktstreifen, hinter dem Absturz furchig eingeprägt; in der Mitte mit vollkommener Schuppenquerbinde, an jeder Seite mit einem Marginalschuppenstreifen, der vor der Querbinde den 9ten und 10ten Zwischenraum und hinter der Querbinde den 7ten bis 10ten einnimmt; der Subsutralschuppenstreifen nimmt den 3ten Zwischenraum ein und vereinigt sich an der Basis sowie auch an der Spitze mit dem Marginal streifen, der 5te Zwischenraum am Ende streifenartig und der 7te an der Basis strichartig beschuppt. Unterseite und Beine wie bei *P. sarcitis kotoensis* beschuppt.

Länge: 14 mm (Rüssel excl.). Breite: 6 mm.

Fundort: Kotosho (1 Ex., 10/III.—14/IV. 1920, J. SONAN u. T. OKUNI).

J. N.: *Sonan-katazô.*

59. **Pachyrrhynchus orbifer** WATERHOUSE (Taf. 1, f. 2)

Pachyrrhynchus orbifer WATERHOUSE, Proc. Ent. Soc. London, p. 20 (1841); id., Ann. Mag. Nat. Hist., 8, p. 220 (1841); id. Trans. Ent. Soc. Lond., I, 3, p. 323 (1843); SCHÖNHERR, Gen. Curc. Suppl., 8, p. 386 (1845); HELLER, Phil. Journ. Science, p. 310 (1912); SCHULTZE, Phil. Journ. Science, XXIII, p. 637, Pl. 1, f. 3, Pl. 6, f. 1–11 (1923).

Das vorliegende Exemplar (1 ♀) stimmt mit der SCHULTZE'schen Beschreibung des *P. orbifer* (Phil. Journ. Science, XXIII, p. 637 (1923)) überein.

Fundort: Formosa (Ako, 1 ♀, 10/VII. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Mutsume-katazô.*

Gattung **Metapocyrtus** HELLER

Metapocyrtus HELLER, Phil. Journ. Science, VII, p. 337 (1912).

Hiervon kommt nur eine zur Untergattung *Trachycyrtus* HELLER (Phil. Journ. Science, VII, p. 303 u. 374 (1912)) gehörende Art vor.

5′ Rüssel an der Spitze verbreitert. Die Mittelfurche des Halsschildes der ganzen Länge nach deutlich. ....*E. mori* Kôno

4′ Halsschild an der Basis nie deutlich zweibuchtig. Schulterschwiele von dem 6ten und 9ten Punktstreifen eingeschlossen.

6″ Schuppenbekleidung grau oder weiss; Oberseite mit 3 dunklen Längsstreifen. ....*E. lentus* Erichson

6′ Schuppenbekleidung bräunlichgrau; Flügeldecken mit einigen weissen Flecken. ....*E. albiguttatus* Matsumura

61. **Episomus takahashii** Kôno

Episomus turritus takahashii Kôno, Ins. Mats., II, p. 166 (1928).

Dieses von mir neulich als eine Unterart von *E. turritus* Gyllenhal behandelte Tier scheint mir eine besondere Art zu sein.

♀. Kopf und Rüssel spärlich fein punktiert. Rüssel vorn ein wenig verbreitert, seitlich vor jedem Auge stark quergefurcht, oben an der Basis mit 3 Längsfurchen, die Mittelfurche vorn etwas erweitert. Das 2te Geisselglied deutlich länger als das erste, das 3te etwas länger als breit, das 4te ein wenig kürzer als das 3te, das 7te kaum kürzer als die Keule. Halsschild viel breiter als lang, stark gerunzelt, an den Seiten gerundet, an der Basis zweibuchtig, die Mittelfurche deutlich. Schildchen klein, länglich. Flügeldecken stark gewölbt, der 3te Zwischenraum am Absturz mit einem grossen Tuberkel, der 7te mit einem Höcker vor der Mitte, die Längswölbungslinie an der Basis hinter dem Schildchen plötzlich stark aufsteigend und stärker gewölbt als bei *E. turritus*, das Hinterende in eine kurze Spitze ausgezogen. Das letzte Bauchsegment in der Mitte der Länge nach stumpf gekielt.

Schuppenbekleidung sehr dicht, bräunlichgrau, an den Seiten aber etwas heller.

Das Männchen noch nicht bekannt.

Länge: 17 mm (Rüssel incl.). Breite: 7 mm.

Fundort: Formosa (Taihoku, 1♀, 23/V. 1925, R. Takahashi).

J. N.: *Takahashi-kobuzô.*

62. **Episomus turritus** Gyllenhal

Lagostomus turritus Gyllenhal, Schönh. Gen. Curc., I, p. 613 (1833).

Episomus turritus Roelofs, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 164

(1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 92 (1896); FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., XXXI, p. 102 u. 123 (1897).

Dermatodes tuberculatus MATSUMURA (nec GYLLENHAL), Thous. Ins. Jap., IV, p. 2, Pl. 56, f. 3 (1906).

Fundorte: Honshu (Iwate, 1 Ex., T. OGASAWARA, Yonezawa, 1 Ex., 23/VII. 1911, Dr. S. MATSUMURA, Yamashiro, 1 Ex., 14/VII. 1913, S. HIRAYAMA, Chichibu, 1 Ex., 8/VII. 1913, H. TAKABAYASHI Takasago, 1 Ex., 24/VII. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Kanazawa, 1 Ex., 10/VI. 1924, S. TAKANO, Nikko, 1 Ex., 6/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA); Shikoku (Awa, 3 Ex., 6/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Moji, 1 Ex., 18/VI. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Beppu, 1 Ex., 10/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Kumamoto, 5 Ex., 12/VII. 1907, H. KAWAMURA, Kagoshima, 1 Ex., 1/VII. 1908, Dr. S. MATSUMURA).

S. F.: *Shiro-kobuzô.*

63. **Episomus turritus yamamurai** KÔNO

Episomus turritus yamamurai KÔNO, Ins. Mats., II, p. 166, t. VI, f. 24 (1928).

Dermatodes tuberculatus KÔNO (nec GYLLENHAL), Trans. Nat. Hist. Soc. Formosa, XVI, p. 88 (1926).

Fundort: Korea (Keijo, 4 Ex., 27/V. 1915, S. YAMAMURA, Fuzan, 1 Ex., 2/VII. 1922, T. UCHIDA u. S. TAKANO).

64. **Episomus mori** KÔNO

Episomus mori KÔNO, Ins. Mats., II, p. 166, t. VI, f. 25 (1928).

Diese Art dem *E. mundus* SHARP am nächsten verwandt, in folgendem aber verschieden:

1. Rüssel breiter, an der Spitze verbreitert (bei *mundus* bis zur Spitze fast parallel).

2. Die Mittelfurche des Rüssels nach vorn spatelförmig stark verbreitert (bei *mundus* nach vorn keilförmig verbreitert).

3. Die Mittelfurche des Halsschildes der ganzen Länge nach deutlich.

4. Halsschild stärker gerunzelt.

5. Die Punktstreifen der Flügeldecken stark, aber etwas schwächer als bei *mundus.*

6. Färbung in der Regel heller.

Fundort: Okinawa (Okinawahonto, 5 Ex., S. SAKAGUCHI, Ins. Ishigaki, 1 Ex., VI. 1910, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Okinawa-kuwazô.*

65. **Episomus mundus** SHARP

Episomus mundus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 93 (1896).

Fundort: Kiushu (Kagoshima, 3 Ex., VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Kuwazô.*

66. **Episomus albiguttatus** MATSUMURA

Cneorrhinus albiguttatus MATSUMURA, Schädl. u. Nütz. Ins. v. Zuckerrohr Formosas, p. 34, t. XXVII, f. 9 u. t. XXIV, f. 9 (1910); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 220 (1915).

Diese Art, welche von Dr. S. MATSUMURA als eine Art von *Cneorrhinus* beschrieben wurde, gehört zur Gattung *Episomus.*

Fundort: Formosa (Tainan, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Shirahoshi-maruzô.*

67. **Episomus lentus** ERICHSON (Taf. 2, f. 23)

Episomus lentus ERICHSON, Nov. Acta Acad. Leop., p. 263 (1834); BOHEMAN, Schönh. Gen. Curc., VII, 1, p. 94 (1843); FAUST, Hor. Soc. Ross., p. 122 u. 197 (1897).

Episomus lateralis EYDOUX, Rev. Zool. p. 266 (1839); BOHEMAN, Schönh. Gen. Curc. VII, I, p. 93 (1843).

Die mir vorliegenden Stücke stammen aus Formosa und stimmen mit der BOHEMAN'schen und auch mit der FAUST'schen Beschreibung ganz überein.

Fundort: Formosa (Koshun, 2 Ex., 1/VII. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Tainan, 2 Ex., 21/X. 1909, S. ISHIDA).

S. F.: Philippinen.

J. N.: *Shirosuji-maruzô.*

Tribus ***Phyllobiini***

Bestimmungstabelle der Gattungen

1'' Klauen an der Basis verwachsen. .... Gattung *Phyllobius* SCHÖNHERR

1′ Klauen frei.

2″ Rüssel mässig schmal, viel länger als breit. .... Gattung *Phytoscaphus* SCHÖNHERR

2′ Rüssel kurz und dick.

3″ Fühlerfurchen an der Fühlerbasis einander stark genähert.

4″ Rüssel an der Spitze hornig zugespitzt. .... Gattung *Anosimus* ROELOFS

4′ Rüssel an der Spitze nicht zugespitzt, sondern mehr oder weniger ausgerandet.

5″ Halsschild mit kräftigen Augenlappen. .... Gattung *Canoixus* ROELOFS

5′ Halsschild ohne Augenlappen. .... Gattung *Hyperstylus* ROELOFS

3′ Fühlerfurchen von einander weit entfernt.

6″ Fühler sehr schlank, länger als die Körperlänge. .... Gattung *Eumyllocerus* SHARP

6′ Fühler kürzer als die Körperlänge.

7″ Flügeldecken an der Basis nicht gerandet, meist mit rechteckigen Schultern.

8″ Halsschild nach vorn nicht konisch verschmälert, an den Seiten mehr oder weniger gerundet. ...Gattung *Myllocerus* SCHÖNHERR

8′ Halsschild nach vorn konisch verschmälert. .... Gattung *Corygetus* DESBROCHERS

7′ Flügeldecken an der Basis gerandet, mit schrägen Schultern. Halsschild mit stark entwickelten Augenlappen. Gattung *Episomoides* n. g.

Gattung **Phyllobius** GERMAR

Phyllobius GERMAR, Ins. Spec. nov., p. 447 (1824).

Diallobius SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 104 (1896).

SHARP hat dem Weibchen von einer *Phyllobius*-Art den Namen *P. incomptus* gegeben, und das Männchen dieselber Art, wegen anderem Bau des Rüssels, irrtümlicherweise als eine ganz andere Art behandelt und er stellte die Art in eine neue Gattung: *Diallobius*, indem er 3 neue *Diallobius*-Arten beschrieb: *inornatus*, *mundus* und *lewisi*, wovon die erste nichts anderes als das Männchen von *P. incomptus* ist. Das Weibchen von *mundus* sowie auch von *lewisi*, stimmt wie bei *P. imcomptus* mit dem Charakter der Gattung *Phyllobius* überein. Aus diesem Grund habe ich hier den *Diallobius* als ein Synonym von *Phyllobius* behandelt.

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Flügeldecken unbeschuppt.

2″ Rüssel parallelseitig, oder nach vorn allmählich schwach verbreitert. Jeder Schenkel mit einem nach unten gerichteten Zahn.

3″ Beine rotbraun. .... *P. nigritus* SHARP

3′ Beine schwarz. .... *P. doii* KÔNO

2′ Rüssel kurz vor der Spitze deutlich verbreitert. Jeder Schenkel mit einem nach vorn gerichteten Zahn, dieser beim Männchen sehr kräftig, aber beim Weibchen fein. Färbung schwarz. .... *P. subnudus* KÔNO

1′ Flügeldecken beschuppt.

4″ Mindestens Mittel- und Hinterschenkel mit einem Zahn.

5″ Rüssel an der Spitze bei beiden Geschlechtern einfach, nie mit hornig zugespitztem Winkel.

6″ Schläfen ohne starken Buckel.

7″ Tarsen schlank, das erste Hintertarsenglied fast so lang wie die 2 folgenden Glieder zusammen.

8″ Flügeldecken an den Seiten kahl.

9″ Fühler und Beine braun. Vorderschiene des Männchens an der Innenseite ohne kräftigen Zahn. ....*P. rotundicollis* ROELOFS

9′ Fühler und Beine schwarz. Vorderschiene des Männchens an der Innenseite mit einem kräftigen Zahn. ....*P. armatus* SHARP

8′ Flügeldecken gleichmässig beschuppt.

10″ Vorderschiene des Männchens an der Oberseite in der Mitte zahnartig erweitert. Beine meist schwarz. ....*P. annectens* SHARP

10′ Vorderschiene des Männchens an der Innenseite im Bogen erweitert. Beine in der Regel braun bis gelblichbraun.

11″ Die Längsvertiefung des letzten Bauchsegmentes (♂) breit und sehr tief, das vorletzte Segment hinüberziehend. Bauch beim Weibchen spärlich beschuppt. ....*P. longicornis* ROELOFS

11′ Die Längsvertiefung des letzten Bauchsegmentes (♂) schwächer, das vorletzte Segment einfach. Bauch beim Weibchen kaum beschuppt. ....*P. prolongatus* MOTSCHULSKY

7′ Tarsen kräftig. Das erste Hintertarsenglied kürzer als die 2 folgenden Glieder zusammen. Grundfarbe schwarz mit haarartigen bläulichgrünen Schuppen bekleidet. ....*P. brevitarsis* n. sp.

6′ Schläfen an den Seiten je mit einem starken höckerigen Buckel.

12″ Flügeldecken mit Schuppen- und Haarbekleidung.

13″ Die Behaarung der Flügeldecken kürzer. Vorderschiene an der Spitze mässig stark gekrümmt. ....*P. galloisi* HUSTACHE

13′ Die Behaarung der Flügeldecken länger. Vorderschiene an der Spitze stärker gekrümmt. .... *P. tonnaiensis* KÔNO

12′ Flügeldecken nur mit Schuppenbekleidung, ohne Behaarung. .... *P. polydrusoides* SHARP

5′ Rüssel beim Männchen an der Spitze mit hornig zugespitztem Winkel.

14″ Schenkel sehr stark gezähnt. Schuppenbekleidung grün. ... . *P. lewisi* SHARP

14′ Schenkel nicht sehr stark gezähnt. Vorderschenkel beim Weibchen ungezähnt.

15″ Schuppenbekleidung grünlichgrau. ....*P. incomptus* SHARP

15′ Schuppenbekleidung grau bis bräunlich. ......*P. mundus* SHARP

4′ Alle Schenkel ohne Zahn. Schuppenbekleidung grau. .... *P. leechi* SHARP

68. Phyllobius nigritus SHARP

Phyllobius nigritus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 100 (1896).

Fundort: Honshu (Towada, 1 ♀, VII. 1915, Dr. S. MATSUMURA, Sanjodake, 1 ♀, 8/VIII. 1913, S. ISSHIKI).

J. N.: *Akaashi-higebosozô.*

69. Phyllobius doii KÔNO

Phyllobius (*Nemoicus*) *doii* KÔNO, Ins. Mats., II, p. 59 (1927).

Fundort: Kurilen (1 ♀, K. DOI).

J. N.: *Doi-higebosozô.*

70. Phyllobius subnudus KÔNO

Phyllobius subnudus KÔNO, Ins. Mats., II, p. 165 (1928).

Fundorte: Honshu (Chiba, 1 ♂, 25/VII. 1913, S. HIRAYAMA); Kiushu (Kagoshima, 1 ♂ u. 1 ♀, VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Hadaka-higebosozô.*

71. Phyllobius rotundicollis ROELOFS

Phyllobius rotundicollis ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 167 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT,

Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 100 (1896).

Fundort: Kiushu (Nagasaki, 1 ♂, K. HORIKAWA).

J. N.: *Kin-higebosozô.*

72. **Phyllobius armatus** ROELOFS

Phyllobius armatus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVIII, C. R., p. cxviii (1879); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 99 (1896); MATSUMURA, Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 216 (1915).

Fundorte: Honshu (Shibata, 1 ♀, H. HATAKEYAMA, Odaigahara, 1 ♀, 12/VIII. 1913, S. ISSHIKI, Berg Togakushi, 1 ♀, 22/VIII. 1910, T. OTSUKA, Kamikochi, 2 ♂ u. 1 ♀, 24/VII. 1924, Autor); Shikoku (Iyo, 1 ♂ u. 1 ♀, 9/V. 1914, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Ringo-kofukizô.*

73. **Phyllobius annectens** SHARP

Phyllobius annectens SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 99 (1896).

Phyllobius daisetsuzanus KÔNO, Ins. Mats., II, p. 164, t. VI, f. 10 (1928).

P. daisetzuzanus m. ist wahrscheinlich nur ein spärlich und bläulichgrün beschupptes Männchen von dieser Art.

Fundorte: Kurilen (Ins. Kunashiri, 1 ♀, VIII. 1927, K. DOI); Hokkaido (Berg Teine, 1 ♂, 21/VI. 1926, Autor, Jozankei, 1 ♀, 16/VIII. 1911, Dr. S. MATSUMURA, Teshio, 1 ♂ u. 1 ♀, 2/VII. 1916, S. ISSHIKI, Ins. Rishiri, 1 ♂ u. 1 ♀, 28/VII. 1924, K. DOI); Honshu (Chichibu, 2 ♀, 10/VI. 1913, H. TAKABAYASHI, Nikko, 1 ♂ u. 2 ♀, 3/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Miyama-higebosozô.*

74. **Phyllobius prolongatus** MOTSCHULSKY

Phyllobius prolongatus MOTSCHULSKY, Bull. Soc. Mosc., p. 180 (1860); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 98 (1896); SCHILSKY, Käf. Eur., XXXXV, 32 (1908).

Fundorte: Hokkaido (Hakodate, nach SHARP); Honto (Tokio, 1 ♂, 17/V. 1913, S. HIRAYAMA).

J. N.: *Ao-higebosozô.*

75. **Phyllobius longicornis** Roelofs

Phyllobius longicornis Roelofs, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 166 (1883); Lewis, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); Schönfeldt, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); Sharp, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 98 (1896); Matsumura, Thous. Ins. Jap., IV, p. 14, t. 56, f. 26 (1906); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 217, t. 23, f. 6 (1915).

In der Färbung ziemlich veränderlich. Grundfarbe bei den Exemplaren aus Hokkaido meist gelb bis rotgelb, nur selten braun oder dunkler, aber bei den Exemplaren aus Honshu in der Regel rotbraun bis dunkelbraun.

Fundorte: Hokkaido (Sapporo, 47 Ex., VI.–VII., Dr. S. Matsumura u. Autor, Garugawa, 1 ♂ u. 1 ♀, 22/VI. 1924, Autor, Jozankei, 1 ♂, VI. 1901, Dr. S. Matsumura); Honshu (Iwate, 1 ♂, 30/V. 1912, T. Ogasawara, Tsuta, 1 ♂, 30/VII. 1927, Autor, Chichibu, 2 ♂, 8/VI. 1913, H. Takabayashi, Nikko, 2 ♂, VIII. 1912, Dr. S. Matsumura, Kanazawa, 1 ♂, 20/VI. 1924, S. Takano).

J. N.: *Ringo-higenagazô*,

76. **Phyllobius brevitarsis** n. sp. (Taf. 2, f. 7)

Eine durch die kurzen kräftigen Tarsen und die haarartige Schuppenbekleidung besonders ausgezeichnete Art.

Grundfarbe schwarz; Fühlerschaft rot, an der Spitze schwarz, die 2 ersten Geisselglieder an der Basis rötlich. Schuppenbekleidung spärlich, bläulichgrün, die einzelnen Schuppen mehr haarartig.

Kopf fast quadratisch, hinter den Augen schwach angeschwollen, die Punktierung dicht; Stirn in der Mitte mit einer grubenförmigen Vertiefung. Rüssel etwas länger als breit, gebogen, hinter der Spitze verbreitert, auf dem Rücken mit 2 Längsstreifen und einem schwachen Mittelkiel. Fühlerfurche nach hinten allmählich verbreitert. Fühlerschaft schlank, kaum gebogen, gegen die Spitze allmählich verdickt; Geissel etwas länger als der Schaft, das erste und 2te Glied gestreckt, schlank, das 3te etwas kürzer als das 2te, aber noch viel länger als breit, das 4te-7te etwas länger als breit; Keule spindelförmig. Halsschild breiter als lang, an den Seiten stark abgerundet, in der Mitte mit feinem Längskiel, die Punktierung sehr dicht, die Schuppenbekleidung sparsam, an den Seiten etwas dichter. Schildchen klein, dreieckig. Flügeldecken fast zweimal so lang wie breit, seitlich parallel, die Punktstreifen kräftig, nach hinten ein wenig schwächer, die Zwi-

schenräume schwach gewölbt, die Behaarung gleichmässig, halb anliegend, die Schuppenbekleidung spärlich. Unterseite fein punktiert, spärlich beschuppt und behaart. Bauch unbeschuppt. Das erste Bauchsegment in der Mitte etwas vertieft. Jeder Schenkel stark gekeult, mit einem scharfen Zahn. Vorderschiene an der Innenseite schwach geschweift, an der Spitze einwärts gekrümmt. Tarsen kurz und kräftig; das erste Hintertarsenglied verkehrt kegelförmig, nicht schlank, das 2te kürzer als das erste, aber ein wenig länger als breit.

Länge: 5,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,8–2,1 mm.

Fundort: Honshu (Kamikochi, 2 Ex., 23/VIII. 1914, Autor),

J. N.: *Ko-higebosozô.*

77. **Phyllobius galloisi** HUSTACHE

Phyllobius galloisi HUSTACHE, Bull. Soc. Ent. Fr., p. 115 (1920).

Fundorte: Hokkaido (Aoyama, 2 Ex., 8/VI. 1924, Autor, Sapporo, 1 Ex., 24/VI. 1910, Dr. S. MATSUMURA, Jozankei, 2 Ex., 3/VIII. 1924, Autor, Berg Teine, 1 Ex., 22/VI. 1924, I. TANAKA, Berg Daisetzu, 2 Ex., 8/VIII. 1926, Autor, Ins. Rishiri, 1 Ex., 28/VI. 1924, K. DOI); Honshu (Takao, 4 Ex., 6/V. 1912, H. TAKABAYASHI, Chuzenji, 1 Ex., 6/VII. 1915, E. GALLOIS, Odaigahara, 6 Ex., 10/VIII. 1913, S. ISSHIKI, Nikko, 2 Ex., 6/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA); Shikoku (Awa, 2 Ex., 7/VII. 1913, E. GALLOIS).

J. N.: *Kobu-higebosozô.*

78. **Phyllobius tonnaiensis** KÔNO

Phyllobius tonnaiensis KÔNO, Ins. Mats., II, p. 165, t. VI, f. 12 (1928).

Fundort: Sachalin (Tonnai, 1 ♂, VII. 1927, Y. MIWA u. S. MINOWA).

J. N.: *Tonnai-higebosozô.*

79. ***Phyllobius polydrusoides** SHARP

Phyllobius polydrusoides SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 102 (1896); HUSTACHE, Bull. Soc. Ent. Fr., p. 116 (1920).

Fundort: Honshu (Kashiwagi, nach SHARP).

80. ***Phyllobius leechi** SHARP

Phyllobius leechi SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 103 (1896).

Fundort: Honshu (Kashiwagi, nach SHARP).

J. N.: *Leech-higebosozô.*

81. **Phyllobius incomptus** SHARP (Taf. 2, f. 8)

Phyllobius incomptus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 103 (1896).
Diallobius inornatus SHARP, l. c. p. 104.

Wie schon erwähnt, ist *Diallobius inornatus* nichts anderes als ein Synonym von *Phyllobius incomptus*, und zwar ist letzteres das Weibchen und ersteres das Männchen von derselben Art.

Fundort: Honshu (Takao, 3 ♂ u. 5 ♀, 6/V. 1912, H. TAKABAYASHI, 1 ♀, 18/V. 1913, E. GALLOIS, Tokio, 1 ♂, E. GALLOIS, Chiba, 2 ♀, T. OGUMA, Kashimamura, 2 ♀, 5/V. 1926, M. YAGO, Gumma, 2 ♂ u. 1 ♀, 7/V. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Tsuchiiro-higebosozô.*

82. **Phyllobius mundus** SHARP

Diallobius mundus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 104 (1896).

Das Männchen von dieser Art sowie auch von *incomptus* und *lewisi* hat einen bemerkenswerten Rüsselbau, nämlich ist der Rüssel an der Spitze in hornig zugespitzten Winkel vorgezogen, beim Weibchen dagegen nicht.

Fundort: Honshu (Nikko, 2 ♂ u. 6 ♀, 6/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Usuiro-higebosozô.*

83. **Phyllobius lewisi** SHARP (Taf. 2, f. 9)

Diallobius lewisi SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 105 (1896).

Fundort: Honshu (Kioto, 1 ♀, M. SUZUKI).

J. N.: *Lewis-higebosozô.*

84. ***Phyllobius japonicus** FAUST

Phyllobius japonicus FAUST, Stett. Ent. Zeit., p. 221 (1889).
? *Phyllobius japonicus* SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 101 (1896).

Fundort: Honshu (Kashiwagi, nach SHARP).

85. ***Phyllobius schilskyi** n. n.

Phyllobius (*Subphyllobius*) *japonicus* SCHILSKY, Käf. Eur., XLVII, 11(1911).

Da der Artname, *P. japonicus* bereits im Jahre 1889 von FAUST eine andere Art dieser Gattung okkupiert wurde, habe ich dieser einen neuen Namen „*schilskyi*" gegeben. Das Tier ist mir noch ekannt.

Fundort: Honshu (Kioto, nach SCHILSKY).

J. N.: *Schilsky-higebosozô.*

Gattung **Phytoscaphus** SCHÖNHERR

Phytoscaphus SCHÖNHERR, Disp. Meth., p. 210 (1826).

86. **Phytoscaphus ciliaris** ROELOFS

Phytoscaphus ciliaris ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., p. 176 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 112 (1896).

Fundort: Japan (nach ROELOFS).

87. **Phytoscaphus formosanus** MATSUMURA

Phytoscaphus formosanus MATSUMURA, Schäd. u. Nütz. Ins. v. Zuckerrohr Formosas, p. 34, t. XXVII, f. 9 u. t. XXIV, f. 9 (1910); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 221 (1915).

Fundort: Formosa (Horisha, 6 Ex., 30/IV. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Rinkiho, 5 Ex., 28/IV. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Tansui, 1 Ex.. 29/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Shinsha, 2 Ex., 26/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Aragezô.*

Gattung **Anosimus** ROELOFS

Anosimus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 173 (1873).

88. **Anosimus decoratus** ROELOFS

Anosimus decoratus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 174, t. VIII, f. 8 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 110 (1896).

Anosimus pallidus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 174 (1883); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887).

Fundorte: Honshu (Tokio, 2 Ex., VIII. 1903, Dr. S. MATSUMURA);

Shikoku (Awa, 2 Ex., 5/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Nagayu, 1 Ex., V. 1910, T. OTSUKA).

J. N.: *Togeashi-zô.*

Gattung **Canoixus** ROELOFS

Canoixus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 172 (1873).

89. **Canoixus japonicus** ROELOFS (Taf. 2, f. 18)

Canoixus japonicus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 172, t. III, f. 7 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 112 (1896).

Fundort: Shikoku (Awa, 1 Ex., 9/VIII. 1913, E. GALLOIS).

J. N.: *Sabi-kuchibirozô.*

Gattung **Hyperstylus** ROELOFS

Hyperstylus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 171 (1873).

90. **Hyperstylus pallipes** ROELOFS

Hyperstylus pallipes ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 172 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 110 (1896).

Phyllobius pruni MATSUMURA, Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 215 (1915).

Fundorte: Honshu (Tokio, 1 Ex., 17/VII. 1913, H. TAKABAYASHI, Chiba, 1 Ex., 25/VII. 1913, S. HIRAYAMA); Shikoku (Iyo, 5 Ex., 2/VII. 1910, Dr. S. MATSUMURA); Kiushu (Kumamoto, 5 Ex., 29/VI. 1907, H. KAWAMURA, 5 Ex., 27/VI. 1910, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Chibi-aozô.*

Cattung **Eumyllocerus** SHARP

Eumyllocerus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 97 u. 109 (1896).

91. **Eumyllocerus gratiosus** SHARP (Taf. 2, f. 6)

Eumyllocerus gratiosus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 109 (1896).

Fundorte: Honshu (Kioto u. Kashiwagi, nach SHARP); Kiushu (Nagayu, 1 Ex., 19/V. 1912, T. OTSUKA).

J. N.: *Ao-higenagazô.*

Gattung **Corigetus** DESBROCHERS

Corigetus DESBROCHERS, Mong. d. Phyllobiides, XI, p. 746 (1873).

92. **Corigetus brunneus** MATSUMURA (Taf. 2, f. 17)

Myllocerus brunneus MATSUMURA, Schädl. u. Nützl. Ins. v. Zuckerrohr Formosas, p. 32, t. XXVII, f. 7 (1910); id., Dainippon Gaichuzensho, II, p. 220 (1915).

Fundort: Formosa (Taichu, 2 Ex., 25/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Tobiiro-aozô.*

Gattung **Myllocerus** SCHÖNHERR

Myllocerus SCHÖNHERR, Disp. Meth., p. 178 (1826).
Macrocorynus SCHÖNHERR, l. c. p. 179.

Bestimmungstabelle der Arten

1″ Flügeldecken hinter der Mitte mit einer gemeinschaftlichen Querbinde oder je mit einem ziemlich grossen dunklen Makel.

2″ Das 2te Geisselglied kräftig, deutlich kürzer als das erste. .... *M. abnormalis* SHARP

2′ Das 2te Geisselglied schlank.

3″ Das erste Geisselglied nicht kürzer als das 2te.

4″ Das erste Geisselglied deutlich breiter als das 2te. Schuppenbekleidung weisslichgrün, die auf der Oberseite bräunlich; Flügeldecken hinter der Mitte je mit einem dunklen Makel. ....*M. hilleri* FAUST

4′ Das erste und 2te Geisselglied gleich breit. Schuppenbekleidung grau; Flügeldecken hinter der Mitte mit einer sichelförmigen dunklen Querbinde. ....*M. sakaguchii* n. sp.

3′ Das erste Geisselglied deutlich kürzer als das 2te.

5″ Flügeldecken an den Schultern viel breiter als das Halsschild. Schuppenbekleidung bräunlichgrau; Flügeldecken in der Mitte mit einer dunklen und vor der Mitte mit einer hellen Querbinde. ....*M. canoixoides* n. sp.

5′ Flügeldecken an den Schultern etwas breiter als das Halsschild. Schuppenbekleidung weisslich- oder grünlichgrau; Flügeldecken an der Basis gebräunt, eine Querbinde hinter der Mitte der Decken braun. ....*M. rostralis* n. sp.

1′ Flügeldecken hinter der Mitte weder mit grossem dunklem Schuppenmakel noch einer deutlichen Querbinde geziert.

6″ Flügeldecken ohne Schuppenbekleidung, die Punktstreifen sehr kräftig, die Zwischenräume einreihig aufstehend beborstet. .... *M. setosus* n. sp.

6′ Flügeldecken mindestens an den Seiten beschuppt, die Punktstreifen nicht sehr kräftig.

7″ Flügeldecken mit aufstehenden langen Borsten.

8″ Rüssel parallelseitig, die Pterygien nie vortretend. Schuppenbekleidung grau, Flügeldecken mit zahlreichen kahlen Makeln. .... *M. guttulus* MATSUMURA

8′ Rüssel nicht parallelseitig, die Pterygien mehr oder weniger vortretend.

9″ Flügeldecken nur an den Seiten grünlich beschuppt, die Oberseite kahl. .... *M. castaneus* ROELOFS

9′ Flügeldecken dicht beschuppt.

10″ Flügeldecken rötlich- oder grünlichgrau beschuppt, mit unregelmässigen schwarzen Makeln. .... *M. fumosus* FAUST

10′ Flügeldecken grün beschuppt, mit unregelmässigen schwarzen Makeln. .... *M. nigromaculatus* ROELOFS

7′ Flügeldecken kurz beborstet oder behaart.

11″ Die Zwischenräume der Punktstreifen der Flügeldecken sehr kurz und gleichmässig behaart. Schuppenbekleidung grün; Flügeldecken auf der Oberseite sehr spärlich beschuppt. ...*M. variabilis* ROELOFS

11′ Die Zwischenräume der Punktstreifen der Flügeldecken einreihig behaart.

12″ Fühlerkeule so breit wie die Geissel. ...*M. discoideus* OLIVIER

12′ Fühlerkeule deutlich breiter als die Geissel.

13″ Schuppenbekleidung mindestens an den Seiten grünlich oder bläulich.

14″ Rüssel ohne vortretende Pterygien. Schuppenbekleidung grün. .... *M. malignus* FAUST

14′ Pterygien mehr oder weniger vortretend.

15″ Rüssel ohne deutlichen Mittelkiel. Schuppenbekleidung blassgrün. .... *M. elegantulus* ROELOFS

15′ Rüssel mit einem deutlichen Mittelkiel.

16″ Schuppenbekleidung der Unterseite und der seitlichen Teile bläulichgrün, die der Oberseite dunkelbraun. ......*M. viridulus* ROELOFS

16′ Schuppenbekleidung heller, die der Unterseite und der seitlichen Teile grünlich- oder bläulichgrau.

17″ Schuppenbekleidung der Unterseite und der seitlichen Teile grünlichgrau, die der Oberseite braun. ....*M. tosanus* n. sp.

17′ Schuppenbekleidung der Unterseite und der seitlichen Teile bläulichgrau, die der Oberseite braun; Flügeldecken auf dem Rücken etwas scheckig gebräunt. ....*M. aceri* n. sp.

13″ Schuppenbekleidung grau bis braun.

18″ Halsschild am Vorderrand im Bogen vorgezogen. Schuppenbekleidung weisslichgrau; Flügeldecken auf dem Rücken undeutlich scheckig verdunkelt. ....*M. otsukai* n. sp.

18′ Halsschild am Vorderrand gerade abgestutzt.

19″ Vorder- und Mittelschenkel fast unmerklich gezähnt. Hinterschenkel mit einem deutlichen Zahn. ....*M. naso* SHARP

19′ Jeder Schenkel mit einem deutlich sichtbaren Zahn.

20″ Halsschild ohne Augenlappen. Schuppenbekleidung grau bis bräunlichgrau; Flügeldecken auf dem Rücken scheckig verdunkelt. .... *M. griseus* ROELOFS

20′ Halsschild mit deutlichen Augenlappen. Schuppenbekleidung einfarbig grau. ....*M. kuchibutonis* n. sp.

93. *Myllocerus abnormalis SHARP

Myllocerus (?) *abnormalis* SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 108 (1896).

Fundort: Kiushu (Hitoyoshi, nach SHARP).

94. Myllocerus hilleri FAUST (Taf. 2, f. 14)

Myllocerus Hilleri FAUST, Stett. Ent. Zeit., p. 222 (1889); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 107 (1896).

Fundorte: Honshu (Takao, 6 Ex., 9/III. 1912, H. TAKABAYASHI, 1 Ex., 27/IV. 1913, E. GALLOIS, Shizuoka, 1 Ex., 24/VII. 1928, C. WATANABE); Kiushu (Beppu, 2 Ex., 10/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Hiller-kuchibutozô.*

95. Myllocerus sakaguchii n. sp. (Taf. 2, f. 13)

Der vorhergehenden Art nahestehend, von dieser aber durch den schmäleren Körper, die gleich langen basalen Geisselglieder (das erste und 2te Glied) und die Färbung sich unterscheidend.

Grundfarbe schwarz; Fühler und Beine rot. Schuppenbekleidung sehr dicht, grau bis schmutziggrau; eine sichelförmige Querbinde auf den Flügeldecken hinter der Mitte dunkelbraun; die Borsten auf den Flügeldecken kurz.

Kopf schwach gewölbt; Stirn in der Mitte mit feinem undeutlichem Längsstrich; Augen rundlich, schwach gewölbt. Rüssel kurz, breiter als lang, kurz hinter der Spitze quer gekielt. Das erste Geisselglied fast so lang wie das 2te, das 3te und 4te gleich lang, aber deutlich kürzer als das 2te. Halsschild breiter als lang, an den Seiten abgerundet, an der Basis fast gerade, die Punktierung sparsam. Flügeldecken hinten etwas verbreitert, hinter der Mitte am breitesten, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume fast flach, mit kurzen halbaufstehenden Borsten einreihig besetzt. Unterseite grob und mässig dicht punktiert. Jeder Schenkel gekeult, mit einem feinen Zahn.

Länge: 3,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,5 mm.

Fundort: Okinawa (2 Ex., S. SAKAGUCHI).

J. N: *Sakaguchi-kuchibutozô.*

96. **Myllocerus canoixoides** n. sp. (Taf. 2, f. 11)

An *Canoixus japonicus* ROELOFS erinnernd. Körper aber kleiner, das Halsschild ohne Augenlappen, auch die Form des Rüssels zeigt die Charakteristik des *Myllocerus*.

Grundfarbe braun. Schuppenbekleidung bräunlichgrau, dicht; Flügeldecken in der Mitte mit einer dunklen und vor der Mitte mit einer hellen Querbinde. Die aufstehenden Borsten auf den Flügeldecken braun.

Kopf schwach gewölbt, zerstreut punktiert; Stirn in der Mitte mit feinem Längsstrich; Augen schwach gewölbt. Rüssel ein wenig kürzer als breit, fast parallelseitig, oben mit 3 feinen Längskielen, an der Spitze in der Mitte mit einem V-förmigen Kiel, dahinter quer gekielt. Das erste Geisselglied ein wenig kürzer als das 2te, das 3te etwas länger als das 4te. Halsschild breiter als lang, spärlich punktiert, am Vorderrand kaum breiter als an der Basis, an der Basis schwach zweibuchtig, auf dem Rücken mit 2 schwachen Querfurchen. Flügeldecken etwas hinter der Mitte am breitesten, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume ein wenig gewölbt, einreihig beborstet. Unterseite spärlich behaart und beschuppt. Hinterbrust an den Seiten stark punktiert. Schenkel gekeult, je mit einem feinen Zahn.

Länge: 4,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 2⅓ mm.

Fundort: Formosa (Taipin, 2 Ex., 8/V. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Obi-kuchibutozô.*

97. **Myllocerus rostralis** n. sp. (Taf. 2, f. 12)

Mit vorhergehender Art nahe verwandt, Körper jedoch kleiner und Färbung heller.

Grundfarbe braun. Schuppenbekleidung weisslichgrau bis grünlichgrau, sehr dicht; Flügeldecken an der Basis gebräunt, eine Querbinde hinter der Mitte der Decken braun. Flügeldecken auf dem braunen Feld mit aufstehenden Borsten spärlich versehen.

Kopf zerstreut punktiert; Scheitel fast flach; Stirn in der Mitte mit einem kurzen Strich; Augen rundlich, stark gewölbt. Rüssel kaum länger als breit, nach vorn allmählich verschmälert und mit plötzlich vortretenden Pterygien; auf dem Rücken mit 3 feinen Längskielen, an der Spitze doppelt V-artig gekielt. Das erste Geisselglied ein wenig kürzer als das 2te, das 3te und 4te fast gleich lang, aber viel kürzer als das 2te. Halsschild etwas breiter als lang, am Vorder- und Hinterrand fast gleich breit, hinter der Mitte mit zwei rundlichen kleinen Vertiefungen, an der Basis gerade abgestutzt, an den Seiten gerundet, die Punktierung sparsam. Flügeldecken nach hinten etwas bauchig erweitert, die breiteste Stelle liegt in der Mitte, die Punktstreifen fein, die abwechselnden Zwischenräume (1, 3, 5, 7) schwach gewölbt. Unterseite zerstreut punktiert. Schenkel wie bei *M. canoixoides.*

Länge: 3,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,6 mm.

Fundort: Formosa (Arisan, 2 Ex., 21/IV. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Ko-obi-kuchibutozô.*

98. **Myllocerus setosus** n. sp. (Taf. 2, f. 3)

Diese auffallende Art gut charakterisiert durch die Abwesenheit von Schuppenbekleidung und die sehr kräftigen Punktstreifen der Flügeldecken.

Schwarz. Flügeldecken mit aufstehenden langen braunen Borsten spärlich bekleidet.

Kopf zerstreut punktiert; Scheitel schwach gewölbt; Stirn in der Mitte der Länge nach vertieft; Augen stark gewölbt. Rüssel ein wenig kürzer als breit, fast parallelseitig, in der Mitte am schmälsten, auf dem Rücken mit 3 scharfen Längskielen, an der Spitze halbkreis-

förmig gekielt. Das 2te Geisselglied viel länger als das erste, das 4te etwas kürzer als das 3te. Halsschild breiter als lang, an den Seiten nach vorn im Bogen verschmälert, am Vorderrand deutlich schmäler als an der Basis, auf dem Rücken unregelmässig punktiert und spärlich kurz behaart, hinter der Mitte querfurchig vertieft, an der Basis stark zweibuchtig. Flügeldecken seitlich parallel (♂) oder nach hinten etwas verbreitert (♀), die Punktstreifen sehr kräftig, die Zwischenräume gewölbt, mit aufstehenden langen Borsten einreihig bekleidet. Hinterbrust an den Seiten stark und dicht punktiert. Bauch fein gerunzelt und punktiert, das letzte Bauchsegment mässig stärker punktiert. Jeder Schenkel stark gekeult, mit einem feinen aber scharfen Zahn. Vorder- und Mittelschiene schwach gebogen, jede an der Innenseite an der Basis ein Stückweit ausgerandet. Hinterschiene gerade.

Länge: 4,7–5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,8 mm.

Fundort: Formosa (Ibaho, 6 Ex., 10/VII. 1925, Autor).

J. N.: *Kuro-kuchibutozô.*

99. **Myllocerus guttulus** MATSUMURA (Taf. 2, f. 15)

Myllocerus guttulus MATSUMURA, Schädl. u. Nützl. Ins. v. Zuckerrohr Formosas, p. 33, t. XXVII, f. 10, t. XXIV, f. F (1910); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 220 (1915).

Fundort: Formosa (Shinsha, 1 Ex., 24/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, Hoppo, 1 Ex., 16/IV. 1907, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Usuao-kuchibutozô.*

100. **Myllocerus fumosus** FAUST

Myllocerus fumosus FAUST, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVI, p. 261 (1882); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 108 (1896); REITTER, Verh. Naturf. Vereines, Brünn, XLIV, p. 242 (1906).

Fundorte: Honshu (Chiba, 1 Ex., 25/VII. 1913, S. HIRAYAMA, Gifu, 1 Ex., 24/VI. 1910, T. OTSUKA, Iwawakisan, 2 Ex., 18/VII. 1913, S. ISSHIKI, Tokio, 1 Ex., 24/VII. 1914, S. HIRAYAMA); Shikoku (Iyo, 1 Ex., 24/V. 1914, G. ARAKAWA).

J. N.: *Kebuka-kuchibutozô.*

101. ***Myllocerus nigromaculatus** ROELOFS

Myllocerus nigromaculatus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 169 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT,

Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 108 (1896).

Fundort: Kiushu (Nagasaki, nach ROELOFS).

J. N.: *Kurohoshi-kuchibutozô.*

102. Myllocerus castaneus ROELOFS

Myllocerus castaneus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 168 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); FAUST, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVI, p. 258 (1882); HEYDEN, Deutsch. Ent. Zeitschr. XXVIII, p. 291 (1884); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 108 (1896); REITTER, Verh. Naturf. Vereines, Brünn, XLIV, p. 242 (1906).

Fundorte: Honshu (Iwawakisan in der Prov. Kawachi, 1 Ex., 18/VII. 1913, S. ISSHIKI, Gifu, 1 Ex., 14/VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA, Dorogawa in der Prov. Yamato, 7/VIII. 1913, S. ISSHIKI); Shikoku (Awa, 1 Ex., 3/VIII. 1913, E. GALLOIS); Kiushu (Haki, 1 Ex., 8/X., Dr. S. MATSUMURA, Nagasaki, nach ROELOFS).

S. F.: Sibirien.

J. N.: *Kuriiro-kuchibutozô.*

103. Myllocerus variabilis ROELOFS

Myllocerus variabilis ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 168 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 108 (1896).

Fundorte: Honshu (Berg Atago in der Prov. Yamashiro, 1 Ex., 17/VII. 1913, S. HIRAYAMA, Gifu, 5 Ex., 14/VII. 1913, Dr. S. MATSUMURA, Ôsaki, 1 Ex., 24/VII., Dr. S. MATSUMURA, Shizuoka, 2 Ex., 24/VIII. 1912, H. TAKABAYASHI, Shimauchi, 3 Ex., 12/VII. 1924, Autor, Tateyama, 2 Ex., 11/VIII. 1905, Dr. S. MATSUMURA); Kiushu (Nagasaki, nach ROELOFS); Korea (Séoul, 1 Ex., 25/VII. 1918, E. GALLOIS, Suigen, 1 Ex., 8/VII. 1922, T. UCHIDA u. S. TAKANO).

J. N.: *Ô-kuchibutozô.*

104. *Myllocerus discoideus OLIVIER

Curculio discoideus OLIVIER, Ent., V, p. 418, t. 26, f. 379 (1807).

Macrocorynus discoideus BOHEMAN, Schönh. Gen. Curc., II, p. 433 (1834); ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., p. 167 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 106 (1896).

Myllocerus discoideus MARSHALL, Faun. Brit. Ind., Curc., I, p. 318 (1916).

Fundort: Kiushu (Kagoshima, nach ROELOFS).

S. F.: China, Indien.

J. N.: *Tsuno-kuchibutozô.*

105. *Myllocerus malignus FAUST

Myllocerus malignus FAUST, Hor. Soc. Ent. Ross., p. 9 (1891).

Fundort: Korea (nach FAUST).

106. Myllocerus elegantulus ROELOFS

Myllocerus elegantulus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 170 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 109 (1896).

Fundort: Honshu (Shiriya in der Präf. Aomori, 1 Ex., 7/VIII. 1927, Autor).

J. N.: *Usuao-kuchibutozô.*

107. Myllocerus viridulus ROELOFS

Myllocerus viridulus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 171 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 109 (1896).

Fundort: Kiushu (Kagoshima, 3 Ex., VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Midori-kuchibutozô.*

108. Myllocerus aceri n. sp.

Dem *M. elegantulus* ROELOFS etwas ähnlich, weicht aber von ihm durch den etwas grösseren Körper, das Vorhandensein des Mittelkieles des Rüssels, die schwach entwickelten Augenlappen und die Färbung u. a. ab.

Grundfarbe schwarz; Fühler und Beine dunkelrot. Schuppenbekleidung ziemlich dicht, bläulichgrün, die auf der Oberseite bräunlich; Flügeldecken auf der Oberseite scheckig gebräunt.

Stirn flach; Augen oval, schwach gewölbt. Rüssel kaum breiter als lang, an der Spitze V-artig gekielt, in der Mitte mit einem durch die Mitte der Stirn hinziehenden scharfen Längskiel, die Fühlerfurche scheinbar länglichoval. Das erste Geisselglied etwas kürzer als das

2te, das 3te etwas länger als das 4te, das 4te–7te gleich lang; Keule kräftig, das erste Glied fast so lang wie breit, das 2te quer. Halsschild deutlich breiter als lang, spärlich punktiert, an den Seiten schwach gerunzelt, an der Basis kaum zweibuchtig, seitlich am Vorderrand je mit einem spärlich kurz bewimperten schwachen Augenlappen. Flügeldecken nach hinten ein wenig verbreitert, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume flach, einreihig kurz behaart und schlecht sichtbar punktiert. Beine nicht dicht beschuppt und behaart. Jeder Schenkel fein gezähnt.

Länge: 4,5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,8 mm.

Fundort: Hokkaido (Otaru, 1 Ex., 15/VII. 1904, S. ISHIDA, Suttsu, 3 Ex., VII. 1923, S. HARADA).

J. N.: *Itaya-kuchibutozô.*

109. **Myllocerus tosanus** n. sp. (Taf. 2, f. 1)

Vorhergehender Art am nächsten verwandt, aber in folgende Hinsicht verschieden:

1. Fühlerfurche mehr lochartig.
2. Augenlappen kaum angedeutet.
3. Die Punktreihe in den Zwischenräumen etwas deutlicher.
4. Schuppenbekleidung blassgrün oder grünlichgrau, die auf der Oberseite einfarbig braun.

Länge: 4–5 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,7–2,1 mm.

Fundort: Shikoku (Tosa, 3 Ex., VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA, Awa, 1 Ex., 21/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA, 1 Ex., 9/VIII. 1913, E. GALLOIS).

J. N.: *Seaka-kuchibutozô.*

110. **Myllocerus otsukai** n. sp. (Taf. 2, f. 2)

Von *M. griseus* ROELOFS durch den schmäleren Körper, das am Vorderrand vorgezogene Halsschild und die Färbung verschieden.

Grundfarbe schwarz; Fühler rot. Schuppenbekleidung ziemlich dicht, weisslich; Flügeldecken auf der Oberseite undeutlich scheckig verdunkelt.

Stirn flach, in der Mitte mit einer punktförmigen kleinen Vertiefung; Augen klein, stark vorgewölbt. Rüssel kaum länger als breit, mit stark vortretenden Pterygien, an der Spitze halbkreisförmig schwach gekielt. Halsschild ein wenig breiter als lang, zerstreut punktiert, am Vorderrand im Bogen vorgezogen, an den Seiten gerundet, an der

Basis schwach zweibuchtig, hier nicht breiter als am Vorderrand. Flügeldecken hinter der Mitte am breitesten, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume einreihig kurz behaart. Unterseite wie die Oberseite ziemlich dicht beschuppt, fein und spärlich behaart. Alle Schenkel gekeult, je mit feinem Zahn.

Länge: 4 mm (Rüssel excl.). Breite: 1,7 mm.

Fundort: Honshu (Ibukisan, 1 Ex., 18/VI. 1910, T. OTSUKA).

J. N.: *Otsuka-kuchibutozô.*

111. **Myllocerus griseus** ROELOFS

Myllocerus griseus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 170 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 109 (1896); REITTER, Verh. Naturf. Vereines, Brünn, XLIV, p. 243 (1906).

Fundorte: Hokkaiko (Sapporo, 2 Ex., 10/VI. 1915, Autor, Aoyama, 3 Ex., 8/VI. 1924, Autor, Garugawa, 1 Ex., 22/VI. 1927, Autor); Honshu (Tokio, 1 Ex., VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA, Berg Bandai, 1 Ex., 4/VIII. 1927, Dr. S. MATSUMURA, Iida, 1 Ex., 29/VIII. 1910, T. OTSUKA, Misaki, 5 Ex., 21/VI. 1911, Dr. S. MATSUMURA, Shimauchi, 1 Ex., 10/VII. 1924, Autor, Gifu, 5 Ex., 15/VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA, Nakabusa, 1 Ex., T. MINOWA); Shikoku (Awa, 3 Ex., 8/VII. 1913, E. GALLOIS, Iyo, 1 Ex., 21/VII. 1916, Dr. S. MATSUMURA); Kiushu (Kumamoto, 1 Ex., 5/IV. 1907, H. KAWAMURA, Kagoshima, 5 Ex., VII. 1903, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Kashiwa-kuchibutozô.*

112. **Myllocerus kuchibutonus** n. sp. (Taf. 2, f. 4)

Dem *M. griseus* ROELOFS ähnlich, aber Körper viel grösser, Halsschild quer, Augen flacher und Schuppenbekleidung einfarbig grau. Ausserdem durch die stark entwickelten Augenlappen wohl ausgezeichnet.

Grundfarbe schwarz. Schuppenbekleidung einfarbig grau. Flügeldecken spärlich anliegend beborstet.

Scheitel fast flach; Stirn in der Mitte mit feinem Längsstrich; Augen länglich, schwach gewölbt. Rüssel quadratisch, kaum breiter als lang, in der Mitte schwach verschmälert, an der Spitze V-artig gekielt, auf dem Rücken mit 3 Längskielen. Das erste Geisselglied fast so lang wie das 2te, das 3te so lang wie das 4te. Halsschild viel breiter als lang, spärlich punktiert, an den Seiten schwach gerundet, am Vorderrand jederseits mit einem deutlichen Augenlappen, an dieser

Stelle einzeln bewimpert, auf dem Rücken hinter der Mitte mit 2 undeutlichen rundlichen Vertiefungen, an der Basis fast gerade. Flügeldecken nach hinten ein wenig verbreitert, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume schwach gewölbt, einreihig anliegend kurz beborstet. Hinterbrust zerstreut punktiert. Jeder Schenkel gekeult, mit einem feinen Zahn. Vorderschiene hinter der Mitte etwas verdickt.

Länge : 6–6½ mm (Rüssel excl.). Breite : 2–3 mm.

Fundort : Okinawa (12 Ex., Dr. S. MATSUMURA und S. SAKAGUCHI).

J. N. : *Haiiro-kuchibutozô.*

113. ***Myllocerus* (?) *tesselatus*** MOTSCHULSKY

Ptochidius tessellatus MOTSCHULSKY, SCHRENK's Reis., p. 160 (1860); FAUST, Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVI, p. 265 (1882).

Cyphicerus tesscilatus REITTER, Verh. Naturf. Vereines, Brünn, XLIV, p. 254 (1906).

Fundort : Japan (nach SHARP).

S. F. : Sibirien.

Gattung **Episomoides** *n. g.* (Taf. 2, f. 10)

Körperform *Myllocerus* ähnlich, Rüsselbau mehr nach *Episomus.*

Schuppenbekleidung sehr dicht, dazwischen mit kurzen Borsten spärlich besetzt. Kopf kurz ; Stirn breit ; Schläfen sehr kurz ; Augen seitlich gelegen, je am Vorderrand schwach ausgerandet. Rüssel kräftig, an der Spitze dreieckig ausgeschnitten und mit einer Gruppe längerer Haarfransen. Fühlerfurche von oben sichtbar, an der Basis des Fühlers sehr tief, hinten nach unten gebogen und verbreitert, aber nicht gegen die Unterseite des Rüssels hin gezogen. Fühler kurz vor der Mitte des Rüssels eingelenkt ; Schaft fast so lang wie Geissel und Keule zusammen, überragt den Vorderrand des Halsschildes ; Geissel 7 gliedrig ; Keule spindelförmig, klein. Halsschild quer, am Vorderrand mit deutlichen kurz beborsten Augenlappen, vor dem Hinterrand mit zwei kurzen Gruben, an der Basis stark zweibuchtig. Schildchen klein, am Hinterrand abgerundet. Flügeldecken an der Basis einzeln abgerundet, die ganze Basis bis zu den deutlich schrägen Schultern etwas aufgebogen, dahinter ein flacher querer Eindruck; die Punktstreifen regelmässig. Die Episternen der Hinterbrust schmal, ihre Naht deutlich. Das 2te Bauchsegment länger als die folgenden 2 zusammen. Vorderhüften in der Mitte der Vorderbrust mit

einander zusammenstossend. Die Seiten der Hinterhüften nicht die Flügeldecken erreichend. Jeder Schenkel vor der Mitte etwas gekeult und fein gezähnt. Das Körbchen der Hinterschiene offen. Klauen frei.

Typus: *Episomus albinus* MATSUMURA

114. **Episomoides albinus** MATSUMURA

Episomus albinus MATSUMURA, Schäd. u. Nütz. Ins. Zuckerrohr Formosas, p. 33, t. XXVII, f. 8 (1910); id., Dainippon Gaichu-zensho, II, p. 220 (1910).

Fundort: Formosa (Shoka, 12 Ex., 20/VII.1906, Dr. S. MATSUMURA, Shushu, 9 Ex., 29/V. 1907, Dr. S. MATSUMURA, Tainan, 15 Ex., 18/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Shirokona-sô.*

Tribus *Otiorrhynchini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1″ Rüssel vorn zur Spitze schräg abfallend.

2″ Rüssel an der Basis mit starker Querfurche. Flügeldecken beschuppt. ....Gattung *Sphaerorrhinus* GUÉRIN

2′ Rüssel an der Basis ohne Querfurche; Flügeldecken behaart, ohne Schuppenbekleidung.

3″ Körper dick; Flügeldecken mit 12 Punktstreifen. .... Gattung *Arrhaphogaster* ROELOFS

3′ Körper schmal; Flügeldecken mit 10 Punktstreifen. .... Gattung *Asphalmus* SHARP

1′ Rüssel bis zur Spitze in gleicher Ebene.

4″ Halsschild ohne Augenlappen.

5″ Fühlerschaft überragt den Vorderrand des Halsschildes weit.

6″ Fühlerfurchen lang, von einander weit entfernt. .... Gattung *Otiorrhynchus* GERMAR

6′ Fühlerfurchen kurz, einander genähert. .... Gattung *Omoiotus* SHARP

5′ Fühlerschaft überragt den Vorderrand des Halsschildes kaum. .... Gattung *Myosides* ROELOFS

4′ Halsschild mit deutlichen Augenlappen. .... Gattung *Calomycterus* ROELOFS

Gattung **Sphaerorrhinus** GUÉRIN

Sphaerorrhinus GUÉRIN, Rev. Zool., p. 127 (1841).
Sphaerorhinus FAUST, Stett. Ent. Zeit., LVIII, p. 235 (1897).

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Kopf dicht längsrunzlig skulptiert. Flügeldecken gleichmässig dicht beschuppt. ....*S. rugosicephalus* KÔNO

1' Kopf nicht gerunzelt; Stirn grob und dicht punktiert. Die Zwischenräume der Punktstreifen der Flügeldecken dichter beschuppt. .... *S. lineatus* KÔNO

115. **Sphaerorrhinus rugosicephalus** KÔNO

Sphaerorrhinus rugosicephalus KÔNO, Ins. Mats., II, p. 163, t. VI, f. 11 (1928).

In der Färbung der Schuppenbekleidung ziemlich variierend, beim typischen Tierchen hellgrün oder kupferig grün, aber bei einigen Stücken einfarbig schön grün, sehr selten bläulich beschuppt.

Fundort: Ogasawara (10 ♂ u. 3 ♀, 20/VIII. 1905, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Hime-katazô.*

116. **Sphaerorrhinus lineatus** KÔNO

Sphaerorrhinus lineatus KÔNO, Ins. Mats., II, p. 164, t. VI, f. 9 (1928).

Fundort: Ogasawara (5 ♂ u. 5 ♀, 20/VIII. 1925, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Suji-hime-katazô.*

Gattung **Arrhaphogaster** ROELOFS

Arrhaphogaster ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 163 (1873).

Geschlechtlicher Unterschied im Bau des Bauches fast wie bei der Gattung *Sphaerorrhinus*, von dieser aber durch das grosse Schildchen und die dicht behaarte unbeschuppte Oberseite auffallend verschieden.

117. **Arrhaphogaster pilosus** ROELOFS

Arrhaphogaster pilosus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI,

p. 164, t. II, f. 3 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 94 (1896).

Fundorte: Hokkaido (Hakodate, nach ROELOFS); Honshu (Abiko, 1 ♀, S. HIRAYAMA, Takao, 1 ♂ u. 2 ♀, 24/V. 1912, S. HIRAYAMA, 1 ♂ u. 2 ♀, 6/V. 1912, H. TAKABAYASHI, 15 Ex., 4/V.–8/VI. 1913, E. GALLOIS).

J. N.: *Kebuka-hime-katazô.*

Gattung **Asphalmus** SHARP

118. **Asphalmus japonicus** SHARP

Asphalmus japonicus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 95 (1896).

Fundort: Honshu (Takao, 1 Ex., 8/VI. 1913, E. GALLOIS).

J. N.: *Hoso-hime-katazô.*

Gattung **Otiorrhynchus** GERMAR

Otiorrhynchus GERMAR, Ins. Spec. Nov., p. 343 (1824).

In unsrem Faunengebiet kommt nur eine Art vor, nämlich *O. fuscipes* in Sachalin.

119. **Otiorrhynchus fuscipes** OLIVIER

Curculio fuscipes OLIVIER, Ent. V, 83, p. 372, t. 31, f. 464 (1806).

Loborhynchus tenebricosus STURM., Ins. Cat., p. 165 (1826).

Otiorrhynchus fuscipes GYLLENHAL, Schön. Gen. Curc., II, p. 562 (1834); REITTER, Wien. Ent., Zeit., XXXII, p. 54 (1913); TAMANUKI, Dobutsugaku Zasshi, Tokio, XXXIX, p. 80 (1927).

Fundort: Sachalin (Ichinosawa, 1 ♂, 26/VI. 1922, S. SHIBUYA u. K. TAMANUKI).

S. F.: Europa, Sibirien.

J. N.: *Kuro-kuchibirozô.*

Gattung **Omoiotus** SHARP

Omoiotus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 95 (1896).

120. ***Omoiotus ovatus** SHARP

Omoiotus ovatus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 96 (1896).

Fundort: Japan (nach SHARP).

Gattung **Myosides** ROELOFS

Myosides ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 164 (1873).

121. **Myosides seriehispidus** ROELOFS

Myosides seriehispidus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 165, t. II, f. 4 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 142 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 93 (1896).

Fundorte: Honshu (Tokio, 2 Ex., 31/III. 1916, S. HIRAYAMA); Kiushu (1 Ex., T. OTSUKA).

J. N.: *Chibi-hiôtanzô.*

122. ***Myosides pyrus** SHARP

Myosides pyrus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 93 (1896).

Fundort: Honshu (Nikko, nach SHARP).

Gattung **Calomycterus** ROELOFS

Calomycterus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 175 (1873).

Bestimmungstabelle der Arten

1'' Die Zwischenräume der Punktstreifen der Flügeldecken einreihig aufstehend beborstet. .... *C. setarius* ROELOFS

1' Die Zwischenräume der Punktstreifen der Flügeldecken dreireihig anliegend beborstet. .... *C. variabilis* n. sp.

123. **Calomycterus setarius** ROELOFS

Calomycterus setarius ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 175, t. iii, f. 9 (1873); LEWIS, Cat. Col. Jap. Arch., p. 21 (1879); SCHÖNFELDT, Cat. Col. Jap., p. 143 (1887); SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 84 (1896).

Fundorte: Honshu (Yokohama, 1 Ex., 17/VIII. 1927, S. MINOWA, Tokio, 1 Ex., Dr. S. MATSUMURA, Sanjodake, 1 Ex., 8/VIII. 1913, S. ISSHIKI, Gifu, 1 Ex., T. OTSUKA); Kiushu (Kumamoto, 1 Ex., 12/IX. 1907, H. KAWAMURA).

J. N.: *Chibi-menagazô.*

129. **Calomycterus variabilis** n. sp. (Taf. 2, f. 5)

Von der vorhergehenden Art verschieden durch den grossen

Körper, das kürzere Halsschild, die Färbung und die dreireihig kurz beborsteten Zwischenräume u. a.

Grundfarbe schwarz; Fühler und Beine dunkelbraun. Schuppenbekleidung grau, grünlichgrau oder bräunlichgrau, manchmal auf den Flügeldecken scheckig verdunkelt.

Stirn flach, in der Mitte mit einem feinen Längsstrich; Augen länglich oval, hinten verschmälert, etwas gewölbt. Rüssel fast so lang wie breit, mit vortretenden Pterygien, an der Spitze V-artig scharf gekielt, auf dem Rücken mit 3 Längskielen. Fühlerschaft, vorn allmählich verbreitert, deutlich gebogen; das erste und 2te Geisselglied gestreckt, das 2te viel länger als das erste, das 3te-7te etwas länger als breit, jedes halb so lang wie das erste; das erste Keulenglied so lang wie das 7te Geisselglied, das 2te quadratisch, ein wenig breiter als lang. Halsschild viel breiter als lang, an den Seiten gerundet, vorne stärker verschmälert als hinten, am Vorderrand jederseits mit einem starken Augenlappen, dieser mit einzelnen längeren Wimperhaaren besetzt; auf dem Rücken mit zahlreichen kahlen Punkten, vor der Basis mit 2 rundlichen kleinen Eindrucken, an der Basis deutlich zweibuchtig. Schildchen klein. Flügeldecken an der Basis nicht breiter als das Halsschild, ohne Andeutung von Schulterbeulen, hinter der Mitte am breitesten, die Punktstreifen fein, die Zwischenräume breit und flach, mit kleinen kahlen Punkten, dreireihig anliegend kurz behaart. Unterseite zwischen den ziemlich dichten Schuppen fein behaart, spärlich punktiert. Schenkel je mit einem feinen Zahn. Vorder- und Mittelschiene an der Innenseite schwach zweibuchtig.

Länge: 5–6 mm (Rüssel excl.). Breite: 2,5–3 mm.

Fundort: Formosa (Koshun, 5 Ex., 9/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA, 4 Ex., M. KATÔ, Ako, 1 Ex., 10/VII. 1906, Dr. S. MATSUMURA).

J. N.: *Usuiro-menagazô.*

Tribus *Trachyphloeini*

Bestimmungstabelle der Gattungen

1'' Rüssel und Fühlerfurche kürzer. Körper kurz, verdickt. .... Gattung *Trachyphloeosoma* WOLLASTON

1' Rüssel und Fühlerfurche länger. Körper schmäler. .... Gattung *Trachyrhinus* SHARP

Gattung **Trachyphloeosoma** WOLLASTON

Trachyphloeosoma WOLLASTON, Ann. Mus. Nat. Hist., IV, p. 14 (1869).

Trachyphloeops ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg., XVI, p. 165 (1873).

125. ***Trachyphloeosoma roelofsi** SHARP

Trachyphloeops setosus ROELOFS, Ann. Soc. Ent. Belg. Comp. rend., LIII (1879); id. l. c. p. 12 (1880).

Trachyphloeosoma roelofsi SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 92 (1896).

Fundort: Kiushu (Nagasaki, nach ROELOFS und SHARP).

Gattung **Trachyrhinus** SHARP

Trachyrhinus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 91 (1896).

126. ***Trachyrhinus sordidus** SHARP

Trachyrhinus sordidus SHARP, Trans. Ent. Soc. Lond., p. 91 (1896).

Fundort: Kiushu (Nagasaki, nach SHARP).

NACHTRAG

Pachyrrhynchus insularis KANO

Pachyrrhynchus insularis KANO, Kontyu, Tokio, III, p. 238, f. 3 (1929).

Fundort: Kotosho (nach KANO).

DIE GEOGRAPHISCHE VERBREITUNG DER IN JAPAN VORKOMMENDEN KURZRÜSSLER

Fundorte / Arten	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
UNTERFAM. ***BRACHYDERINAE***										
Tribus ***Sitonini***										
1. *Eugnathus distinctus* ROELOFS				×	×	×	×	×	×	China
2. *E. bracteatus* PASCOE					Tsushima					
3. *E. cleroides* VOSS								×		
4. *Parasitones gravidus* SHARP				×						
5. *Sitones japonicus* ROELOFS						×				
6. *S. lineatus* LINNÉ	×									Europa, Sibirien
7. *S. suturalis* STEPHENS	×									Europa, Sibirien, Mongolei
Tribus ***Storophosomini***										
8. *Galloisia inflata* HUSTACHE				×						
9. *Blosyrus japonicus* SHARP			×	×						
Tribus ***Pseudocneorrhinini***										
10. *Pseudocneorrhinus bifasciatus* ROELOFS			×	×						
11. *P. obesus* ROELOFS				×		×				Sibirien
12. *P. setosus* ROELOFS				×		×				
13. *P. minimus* ROELOFS				×						
Tribus ***Polydrosini***										
14. *Scythropus scutellaris* ROELOFS				×		×				

Fundorte / Arten	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
15. *Scythropus isshikii* KÔNO				×						
16. *S. ornatus* MATSUMURA	×		×							
17. *S. japonicus* HUSTACHE				×						
Tribus ***Cneorrhinini***										
18. *Catapionus viridimetallicus* MOTSCHULSKY	×	×	×							Sibirien
a) f. *frequens* KÔNO	×		×	×						Sibirien
b) f. *naipoensis* KÔNO		×								
c) f. *jezoensis* KÔNO	×		×							
19. *C. gracilicornis* ROELOFS		×	×	×						
20. *C. oblongus* KÔNO				×						
21. *C. obscurus* SHARP				×						
22. *C. cuprescens* MOTSCHULSKY				×						
23. *C. modestus* ROELOFS				×						
24. *C. subcostatus* FORMANEK				×						
25. *Dermatoxenus clathratus* ROELOFS				×	×	×				
26. *D. caesicollis* GYLLENHÂL								×		Java
27. *D. nodosus* MOTSCHULSKY				×						China?
28. *Dermatodes* (?) *interstitialis* MOTSCHULSKY				?						
29. *D.* (?) *carinulatus* MOTSCHULSKY				?						
30. *D. costatus* GYLLENHAL				×						Java

Arten \ Fundorte	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
TRIBUS ***Tanymecini***										
31. *Amystax fasciatus* ROELOFS				×	×					
32. *Enaptorrhinus granulatus* PASCOE									×	China
33. *Tanymecus circumdatus* WIEDEMANN								×		Burma, Assam, Punjab, Nepal, Indien, China
34. *Hypomeces squamosus* FABRICIUS								×		Burma, Siam, Sumatra, Java, Philippinen, China
35. *Chlorophanus planus* SHARP				×						
36. *C. grandis* ROELOFS	×		×	×		×				
a) f. *lugubris* SHARP				×						
b) f. *metallescens* SHARP				×						
c) f. *konumensis* KÔNO	×									
37. *C. rugicollis* KÔNO				×						
38. *C. sibiricus* GYLLENHAL									×	China, Sibirien
39. *C. lineolus* MOTSCHULSKY								×		China
40. *C. auripes* FAUST									×	China
41. *Scepticus insularis* ROELOFS	×		×	×		×				
42. *S. minowai* KÔNO							×			
43. *S. tigrinus* ROELOFS			×	×				?		
44. *S. griseus* ROELOFS				×	×	×				
45. *S. uniformis* KÔNO							×			

Fundorte / Arten	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
46. *Scepticus hachijoensis* Kôno				Hachijo-jima						
47. *Meotiorhynchus querendus* Sharp	×	×	×	×						
48. *Piazomias griseistrius* Kolbe									×	
49. *Sympiezomias lewisi* Roelofs				×		×				
50. *S. cribricollis* Kôno								×		
51. *S. herzi* Faust							×			China
52. *S. velatus* Chevrolat				?						China
53. *Eutinops mongolicus* Faust									×	Mongolei
Tribus ***Pachyrrhynchini***										
54. *Pachyrrhynchus infernalis* Fairmaire							×			
55. *P. yamianus* Kano								Kotosho		
56. *P. tobafolius* Kano								Kotosho		
57. *P. sarcitis kotoensis* Kôno								Kotosho		
58. *P. sonani* Kôno								Kotosho		
59. *P. orbifer* Waterhouse								×		Philippinen
60. *Metapocyrtus (Trachycyrtus) immeritus* Boheman								Kotosho		Philippinen
Nachtrag										
Pachyrrhynchus insularis Kano								Kotosho		

Fundorte / Arten	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
UNTERFAM. ***OTIORRHYNCHINAE***										
Tribus ***Episomini***										
61. *Episomus takahashii* KÔNO								×		
62. *E. turritus* GYLLENHAL				×	×	×				
63. *E. turritus yamamurai* KÔNO									×	
64. *E. mori* KÔNO							×			
65. *E. mundus* SHARP										
66. *E. albiguttatus* MATSUMURA								×		
67. *E. lentus* ERICHSON								×		Philippinen
Tribus ***Phyllobiini***										
68. *Phyllobius nigritus* SHARP				×						
69. *P. doii* KÔNO		×								
70. *P. subnudus* KÔNO				×		×				
71. *P. rotundicollis* ROELOFS					×	×				
72. *P. armatus* ROELOFS				×	×					
73. *P. annectens* SHARP		×	×	×						
74. *P. prolongatus* MOTSCHULSKY			×	×						
75. *P. longicornis* ROELOFS			×	×						
76. *P. brevitarsis* KÔNO				×						

Arten \ Fundorte	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
77. *Phyllobius galloisi* HUSTACHE			×	×	×					
78. *P. tonnaiensis* KÔNO	×									
79. *P. polydrusoides* SHARP				×						
80. *P. leechi* SHARP				×						
81. *P. incomptus* SHARP				×						
82. *P. mundus* SHARP				×						
83. *P. lewisi* SHARP				×						
84. *P. japonicus* FAUST				×						
85. *P. schilskyi* KÔNO				×						
86. *Phytoscaphus ciliaris* ROELOFS				?						
87. *P. formosanus* MATSUMURA								×		
88. *Anosimus decoratus* ROELOFS				×	×	×				
89. *Canoixus japonicus* ROELOFS					×					
90. *Hyperstylus pallipes* ROELOFS				×	×	×				
91. *Eumyllocerus gratiosus* SHARP				×		×				
92. *Corigetus brunneus* MATSUMURA								×		
93. *Myllocerus abnormalis* SHARP						×				
94. *M. hilleri* FAUST				×		×				
95. *M. sakaguchii* KÔNO							×			

Fundorte / Arten	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
96. *Myllocerus canvixoides* KÔNO								×		
97. *M. rostralis* KÔNO								×		
98. *M. cetosus* KÔNO								×		
99. *M. guttulus* MATSUMURA								×		
100. *M. fumosus* FAUST				×	×					
101. *M. nigromaculatus* ROELOFS						×				
102. *M. castaneus* ROELOFS				×	×	×				Sibirien
103. *M. variabilis* ROELOFS				×		×			×	
104. *M. discoideus* OLIVIER						×				China, Indien
105. *M. malignus* FAUST									×	
106. *M. elegantulus* ROELOFS				×						
107. *M. viridulus* ROELOFS						×				
108. *M. aceri* KÔNO			×							
109. *M. tosanus* KÔNO					×					
110. *M. otsukai* KÔNO				×						
111. *M. griseus* ROELOFS			×	×	×	×				
112. *M. kuchibutonus* KÔNO							×			
113. *M.* (?) *tesselatus* MOTSCHULSKY				×						Sibirien
114. *Episomoides albinus* MATSUMURA								×		

Arten \ Fundorte	Sachalin	Kurilen	Hokkaido	Honshu	Shikoku	Kiushu	Okinawa	Formosa	Korea	Sonstige Verbreitung
Tribus ***Otiorrhynchini***										
115. *Sphaerorrhinus rugosicephalus* KÔNO			Ogasawara							
116. *S. lineatus* KÔNO			Ogasawara							
117. *Arrhaphogaster pilosus* ROELOFS			×	×						
118. *Asphalmus japonicus* SHARP				×						
119. *Otiorrhynchus fuscipes* OLIVIER	×									Europa, Sibirien
120. *Omoiotus ovatus* SHARP				?						
121. *Myosides seriehispidus* ROELOFS				×		×				
122. *M. pyrus* SHARP				×						
123. *Calomycterus setarius* ROELOFS				×		×				
124. *C. variabilis* KÔNO								×		
Tribus ***Trachyphloeini***										
125. *Trachyphloeosoma roelofsi* SHARP						×				
126. *Trachyrhinus sordidus* SHARP						×				

LITERATURVERZEICHNIS

1) CHEVROLAT, A.—Un Genre et un Sous-Genre formés aux dépens *Tanymecus* (Ann. Soc. Ent. Fr., 5, 1880).

2) FABRICIUS, J. C.—Entomologia Systematica (1792–1794).

3) „ —Systema Eleutheratorum, II (1801).

4) FAIRMAIRE, L.—Description de six Coléoptères de l'île Ishigaki-Sima (Bull. Soc. Ent. Fr., 1897).

5) FAUST, J.—Rüsselkäfer aus dem Amurgebiet (Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVI, 1882).

6) „ —Stellung und neue Arten der asiatischen Rüsselkäfergattung *Catapionus* (Deutsch. Ent. Zeitschr., XXVII, 1883).

7) „ —Beitrag zur Käferfauna Japans (Stett. Ent. Zeit., 1883).

8) „ —Insecta, a cl. G. N. Potanin in China et in Mongolia novissime lecta, *Curculionidae* (Hor. Soc. Ent. Ross., XXIV, 1890).

9) „ —Contributions à la Faune Indo-Chinoise, *Curculionidae* (Ann. Soc. Ent. Fr., 1892).

10) „ —Verzeichniss der von Herrn HERZ in Peking, auf der Insel Hainan und auf der Halbinsel Korea gesammelten Rüsselkäfer (Ofv. af. Finska Vetensk. Soc. Förhandl., 1891).

11) „ —Revision der Gattung *Episomus* SCHÖNHERR (Hor. Soc. Ent. Ross., XXXI, 1897).

12) „ —Beschreibung neuer *Coleopteren* von Vorder- und Hinter-Indien aus der Sammlung des Hrn. ANDREWS in London, *Curculionidae* (Deutsch. Ent. Zeitschr, 1897).

13) FORMANEK, R.—Zehn neue *Curculionidae* nebst Bemerkungen über bekannte (Wien. Ent. Zeit., 39, 1922).

14) GEMMINGER et HAROLD—Catalogus *Coleopterorum* hucusque descriptorum synonymicus et systematicus (1871).

15) HAROLD, E. v.—Beitrag zur Käferfauna von Japan, II (Deutsch. Ent. Zeitschr., XXI, 1877).

16) HELLER, K. M.—Philippinische Rüsselkäfer (Philipp. Journ. Science, VII, 5 and 6, 1912).

17) „ —Faunistische Notizen über Rüsselkäfer (Ent. Mitt., I, 11, 1912).

18) „ —Die mir bekannten *Dermatodes*-Arten (Ent. Mitt., IV, 7/9, 1915).

19) HEYDEN, L. v.—Die coleopterologische Ausbeute des Prof. Dr. REIN in Japan 1874–1875 (Deutsch. Ent. Zeitschr., XXIII, 1879).

20) „ —Catalog der *Coleopteren* von Sibirien, mit Einschluss derjenigen des östlichen Capsi-Gebietes, von Turcmenien, Turkestan, Nord-Tibet und des Amur-Gebietes (Deutsch. Ent. Zeitschr., 1880–1881).

21) „ —l. c., Nachträge: I-III (1890–1898).

22) HUSTACHE, M. A.—Deux *Curculionides* nouveaux du Japon (Bull. Soc. Ent. Fr., Paris, 1920).

23) ,, —Contribution à la Faune entomologique du Japon: *Coleoptères Curculionides* (Bull. Mus. Hist. Nat. Paris, 1920–1921).

24) JACOBSON, G.—Die Käfer Russlands und West-Europas (1905–14).

25) KOLBE, H., J.—Beiträge zur Kenntniss der *Coleopteren*-Fauna Koreas (Arch. f. Naturg. 1887).

26) KÔNO, H.—Einige *Coleopteren* aus Korea, mit Beschreibung auf eine neue Art (Trans. Nat. Hist. Formosa, XVI, 84, 1926).

27) ,, —Eine neue Gattung und zwei neue Arten von *Curculioniden* (Ins. Mats., II, 2, 1927).

28) ,, —Einige *Curculioniden* Japans (Ins. Mats., II, 4, 1928).

29) KÔNO und TAMANUKI—Die Käfer-Ausbeute aus Nordsachalin im Jahre 1922 (Dobutsugaku Zasshi, Tokyo, XXXVIII, 1926).

30) KRAATZ, G.—Beiträge zur Kenntniss der *Pachyrrhynchus*-Arten (Deutsch. Ent. Zeitschr., XXXII, 1888).

31) KUHNT, P.—Illustrierte Bestimmungstabellen der Käfer Deutschlands (1913).

32) LEWIS, G.—A Catalogue of *Coleoptera* from the Japanese Archipelago (1879).

33) MARSHALL, G. A. K.—The Fauna of British India including Ceylon and Burma, *Curculionidae* (1916).

34) MATSUMURA, S.—Thousand Insects of Japan, IV (1906).

35) ,, —Die schädlichen und nützlichen Insekten von Zuckerrohr Formosas (1910).

36) ,, —Erster Beitrag zur Insekten-Fauna von Sachalin (Journ. Coll. Agric. Tohoku Imp. Univ., IV, 1, 1911).

37) ,, —Dainihon Gaichu-Zensho, II (1915).

38) ,, —Konchu-Bunruigaku, II (1915).

39) MOTSCHULSKY, V. de—*Coleoptères* de la Sibérie Orientale (Schrenk's Reise, 1860).

40) ,, —Insectes du Japon (Etud. Ent., 1860).

41) ,, —Catalogue des Insects reçus du Japon (Bull. Mosc., 1866).

42) MURASE, Y.—1924-nen ni saishu shitaru Karafuto-san Konchurui Mokuroku (Konchu Sekai, Gifu, XXX, 1926).

43) NIIJIMA, Y.—Shinrin Konchugaku (1911).

44) OKAMOTO, H.—The Insect Fauna of Quelpart island (Bull. Agr. Exp. Stat., Gov.-Gen. Chosen, I, 2, 1924).

45) PASCOE, F. P.—Contributions toward a Knowledge of the *Curculionidae*, IV (Linn. Soc. Journ. Zool., 1874).

46) PIRCE, W. D.—Miscellaneous Contributions to the Knowledge of the Weevils of the Families *Attelabidae* and *Brachyrhinidae* (1913).

47) REITTER, E.—Genus *Sitona* GERM. und *Mesagroicus* SCHÖNH. aus der palaearctischen Fauna (Best.-Tab. eur. Col., LII, 1903).

48) ,, —Übersicht der mir bekannten Gattungen und Arten aus der nächsten Verwandtschaft *Coleopteren*-Gattung *Tanymecus* SCHÖNH. der palaearctischen Fauna (Best.-Tab. eur. Col., XLVIII, 1903).

49) ,, —Bestimmungs tabellen der mit *Mylacus* und *Ptochus* verwandten *Curculioniden* (Best.-Tab. eur. Col., LVIII, 1906).

50) REITTER, E.—Bestimmungstabellen der *Otiorrhynchus*-Arten mit ungezähnten Schenkeln aus der palaearktischen Fauna (Wien. Ent. Zeit., XXXII, 1913).

51) „ —Bestimmungs-Schlüssel der mir bekannten europäischen Gattungen der *Curculionidae*, mit Einschluss der mir bekannten Gattungen aus dem palaearctischen Gebiete (Verh. naturf. Vereines, Brünn, LI, 1913).

52) „ —Bestimmungstabelle der Rüsselkäfergattung *Chlorophanus* GERM. (Wien. Ent. Zeit., XXXVI, 1915).

53) „ —Fauna Germanica, Käfer, V (1916).

54) ROELOFS, W.—*Curculionides* recueillis au Japon par M. G. LEWIS (Ann. Ent. Belg., XVI, 1873).

55) „ —Diagnoses de nouvelles spèces de *Curculionides*, *Brenthides*, *Anthribides* et *Bruchides* du Japon (Ann. Belg. Comp. rend., 1879).

56) „ —Additions à la Faune du Japon (Ann. Soc. Ent. Belg., XXIV, 1880).

57) SAKAGUCHI, S.—The provisional Lists of the Insects collected in Okinawa Islands (1927).

58) SCHAUFUSS, C.—CALWER's Käferbuch, II (1916).

59) SCHILSKY, J.—Käfer Europas, 45 (1908).

60) „ — „ „ , 47 (1911).

61) SCHÖNFELDT, H. v.—Catalog der *Coleopteren* von Japan mit Angabe der bezüglichen Beschreibungen und der sicher bekannten Fundorte (Jahrb. Nass. Vereins f. Naturkunde, 40, 1887).

62) „ —Catalog der *Coleopteren* von Japan, Erster Nachtrag (Jahrb. Nass. Vereins f. Naturkunde, 41, 1888).

63) SCHRÖNHERR, C. J.—*Curculionidum* dispositione methodica (1829).

64) „ —Genera et species *Curculionidum*, cum synonymia hujus familiae, 1-8 (1833-1845).

65) SCHRÖDER, C.—Handbuch der Entomologie, III (1924).

66) SHARP, D.—The *Rhynchophorous Coleoptera* of Japan, IV, *Otiorhynchidae* and *Sitonides*, and genus of doubtful position from the Kurile Islands (Trans. Ent. Soc. Lond., 1896).

67) SCHULTZE, W.—A Monograph of the *Pachyrrhynchid* group of the *Brachyderinae*, *Curculionidae*, I-III (Philipp. Journ. Science, Manila, 1923-26).

68) STIERLIN, S.—Bestimmungs-Tabellen der europäischen Rüsselkäfer, II, *Brachyderidae* (1885).

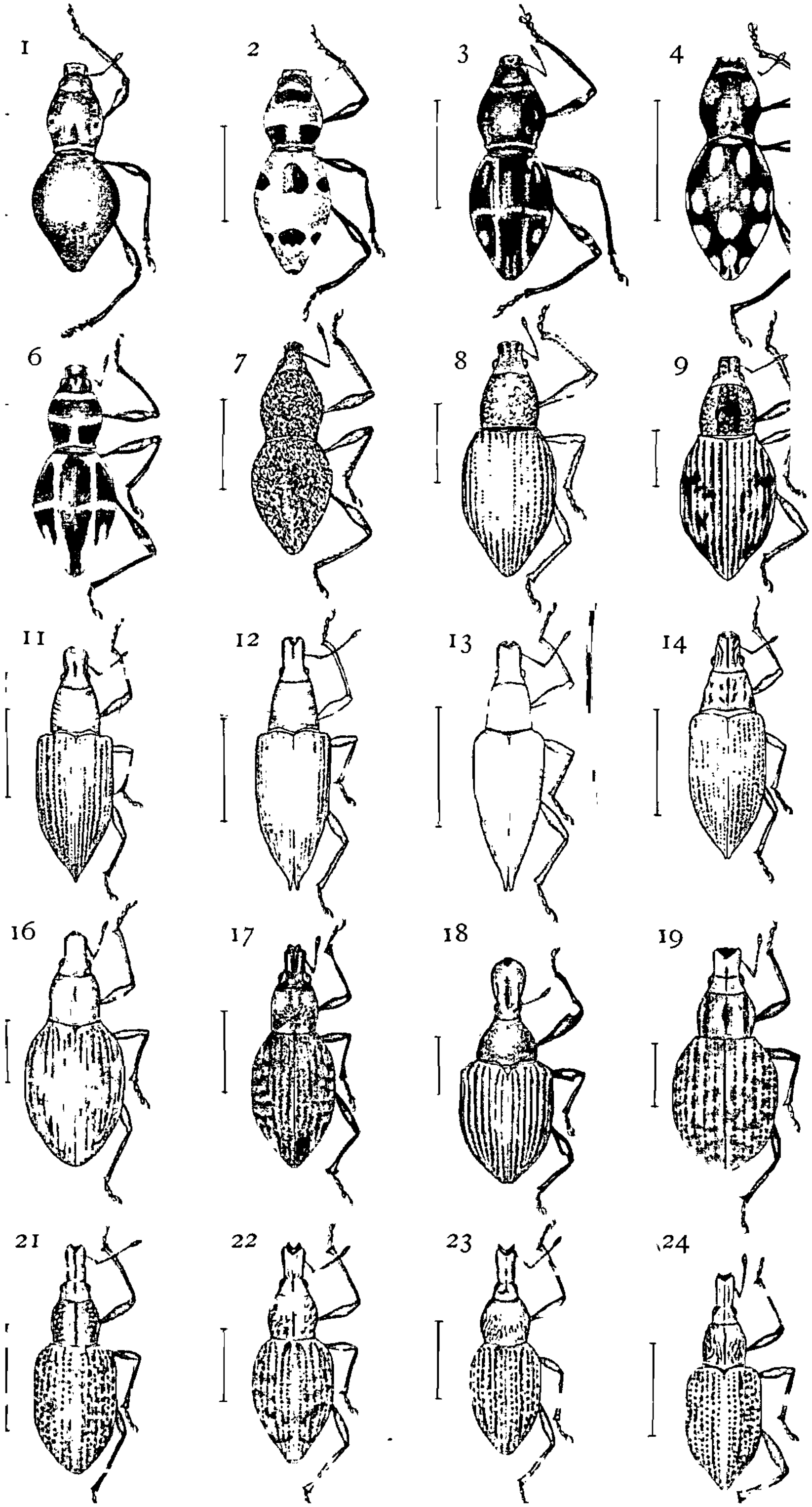
69) TAMANUKI, K.—Über sechs neue Käfer aus Sachalin, mit der Beschreibung zweier neuer Aberrationen (Dobutsugaku Zasshi, Tokyo, XXXIX, 1927).

70) VOSS, E.—Kritische Bemerkungen zum Genus *Engnathus* SCH. und Verwandte, eine Bestimmungstabelle und Beschreibung neuer Arten (Deutsch. Ent. Zeitschr., 1925).

71) YOKOYAMA und KANO—Minamikarafuto-san Kôchûrui (Dobutsugaku Zasshi, Tokyo, XXXIV, 1927).

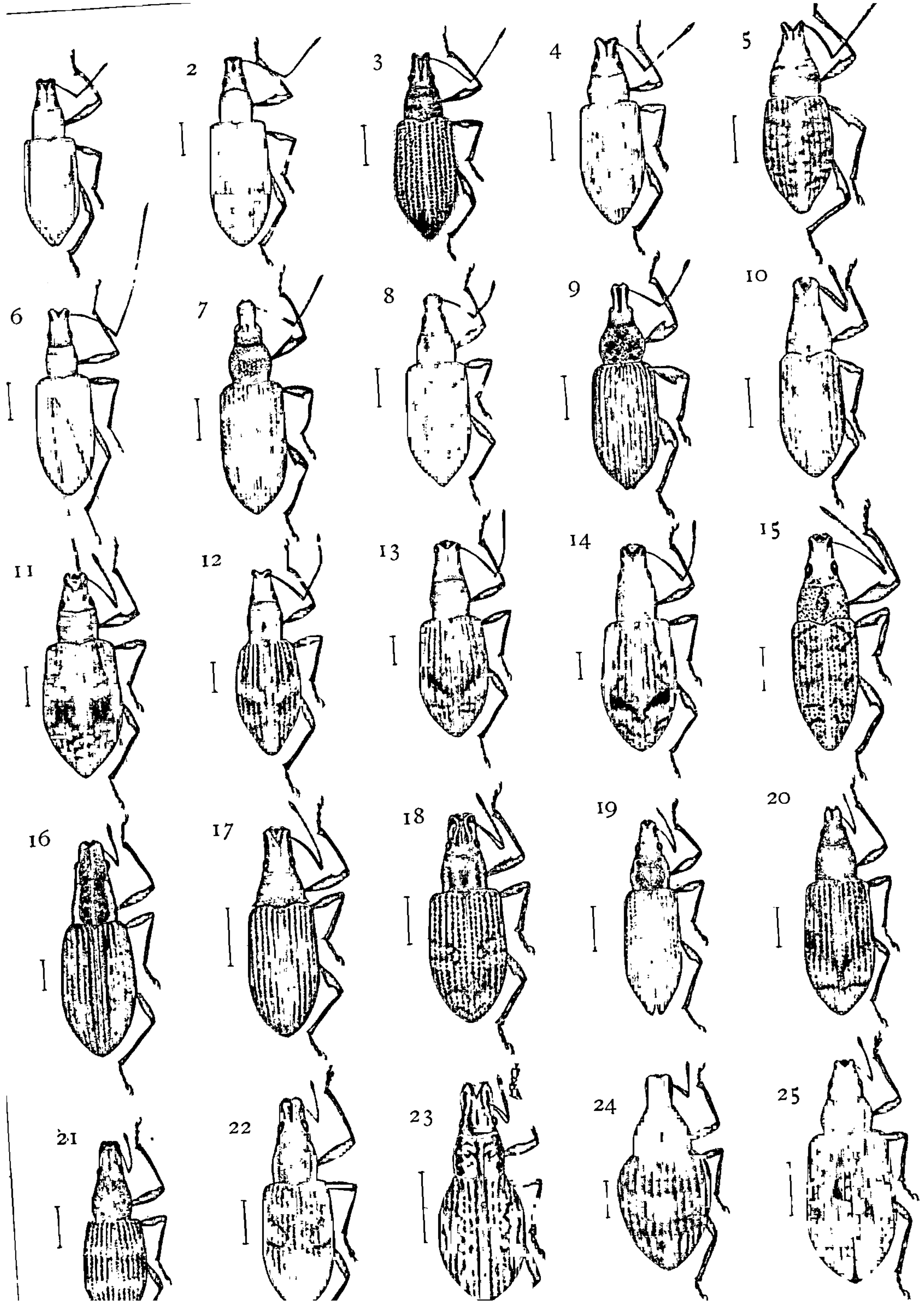
Erklärung der Tafel I

1. *Pachyrrhynchus infernalis* FAIRMAIRE
2. *P. orbifer* WATERHOUSE (♀)
3. *P. yamianus* KANO
4. *P. sarcites kotoensis* KÔNO (n. subsp.)
5. *P. tobafolius* KANO
6. *P. sonani* KÔNO (n. sp.)
7. *Metapocyrtus (Trachycyrtus) immeritus* BOHEMAN (♂) (n. sp.)
8. *Sympiezomias herzi* FAUST
9. *S. lewisi* ROELOFS
10. *S. cribricollis* KÔNO (n. sp.)
11. *Chlorophanus rugicollis* KÔNO (♀) (n. sp.)
12. *C. auripes* FAUST (♀)
13. *Tanymecus circumdatus* WIEDEMANN (♂)
14. *Hypomeces squamosus* FABRICIUS (♀)
15. *Enaptorrhinus granulatus* PASCOE (♂)
16. *Scepticus uniformis* KÔNO (n. sp.)
17. *Meotiorhynchus querendus* SHARP
18. *Galloisia inflata* HUSTACHE (♂)
19. *Blosyrus japonicus* SHARP
20. *Dermatoxenus nodosus* MOTSCHULSKY
21. *Catapionus viridimetallicus* MOTSCHULSKY f. *frequens* KÔNO (♀) (n. f.)
22. *C. obscurus* SHARP
23. *C. cuprescens* MOTSCHULSKY
24. *Dermatoxenus clathratus* ROELOFS
25. *Catapionus oblongus* KÔNO (n. sp.)


1
2
3
4
6
7
8
9
11
12
13
14
16
17
18
19
21
22
23
24

Erklärung der Tafel II

1. *Myllocerus tosanus* KÔNO (n. sp.)
2. *M.* *otsukai* KÔNO (n. sp.)
3. *M.* *setosus* KÔNO (n. sp.)
4. *M.* *kuchibutonus* KÔNO (n. sp.)
5. *Calomycterus variabilis* KÔNO (n. sp.)
6. *Eumyllocerus gratiosus* SHARP
7. *Phyllobius brevitarsis* KÔNO (♂) (n. sp.)
8. *P.* *incomptus* SHARP (♀)
9. *P.* *lewisi* SHARP (♂)
10. *Episomoides* (n. g.) *albinus* MATSUMURA
11. *Myllocerus canoixoides* KÔNO (n. sp.)
12. *M.* *rostralis* KÔNO (n. sp.)
13. *M.* *sakaguchii* KÔNO (n. sp.)
14. *M.* *hilleri* FAUST
15. *M.* *guttulus* MATSUMURA
16. *Sitones lineatus* LINNÉ
17. *Corigetus brunneus* MATSUMURA
18. *Canoixus japonicus* ROELOFS
19. *Scythropus isshikii* KÔNO (n. sp.)
20. *S.* *ornatus* MATSUMURA
21. *Eugnathus cleroides* VOSS
22. *E.* *distinctus* ROELOFS
23. *Episomus lentus* ERICHSON
24. *Pseudocnorrhinus bifasciatus* ROELOFS
25. *Scythropus scutellaris* ROELOFS


2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

INHALTSVERZEICHNIS

abnormalis (Myllocerus) 212
aceri (Myllocerus) 217
albicinctus (*Esamus*) 179
albiguttatus (Cneorrhinus) 200
albiguttatus (Episomus) 200
albinus (Episomoides) 221
albinus (Episomus) 221
Amystax 178
annectens (Phyllobius) 204
Anosimus 208
armatus (Phyllobius) 204
Arrhaphogaster 222
Asemus 179
Asphalmus 223
auricephalus (Hypomeces) 180
auripes (Chlorophanus) 183
aurulentus (Curculio) 180

bidens (Chlorophanus) 183
bifasciatus (Pseudocneorrhinus) 167
Blosyrus 166
Brachycerinae 161, 162
BRACHYDERINAE 161, 162
brachythorax (Chlorophanus) 183
bracteatus (Eugnathus) 164
brevitarsis (Phyllobius) 205
brunneus (Corigetus) 210
brunneus (Myllocerus) 210

caesicollis (Dermatodes) 175
caesicollis (Dermatoxenus) 175
caesicollis (Lagostomus) 175
Calomycterus 224
canoixoides (Myllocerus) 213
Canoixus 209
carinulatus (Dermatodes) 177
castaneus (Myllocerus) 216
Catapionus 171
Cercophorus 179
Chlorophanus 180
chloroticus (Eugnathus) 164
ciliaris (Phytoscaphus) 208
circumdatus (Curculio) 179
circumdatus (Tanymecus) 179
clathratus (Catapionus) 175
clathratus (Dermatoxenus) 175
cleroides (Eugnathus) 164
Cneorrhinini 171
Copanopachys 184
costatus (Dermatodes) 177
costatus (Lagostomus) 177
cribricollis (Sympiezomias) 189
cuprescens (Cneorhinus) 174
cuprescens (Catapionus) 174

daisetsuzanus (Phyllobius) 204
decoratus (Anosimus) 208
Dermatodes 176
Dermatoxenus 175
Diallobius 201
discoideus (Curculio) 216
discoideus (Macrocorynus) 216
discoideus (Myllocerus) 216
distinctus (Eugnathus) 164
doii (Phyllobius) 203

elegantulus (Myllocerus) 217
Enaptorrhinus 178
Episomoides 220
Episomini 197
Episomus 197
Eremninae 162
Esamus 179
Eugnathus 163
Eumyllocerus 209
Eutinops 190

fabrici (Hypomeces) 180
fabricii var. dispar (Hypomeces) 180
falsus Esamus 179
fasciatus (Amystax) 178
formosanus (Phytoscaphus) 208
foveolatus (Chlorophanus) 183
fumosus (Myllocerus) 215
fuscipes (Curculio) 223
fuscipes (Otiorrhynchus) 223

galloisi (Phyllobius) 205
Galloisia 166
gossypi (Atmetonychus) 180
gracilicornis (Catapionus) 173
grandis (Chlorophanus) 181
f. konumensis 182
f. lugubris 182
f. metallescens 182
granulatus (Enaptorhinus) 178
granulatus (Enaptorrhinus) 178
gratiosus (Eumyllocerus) 209
gravidus (Parasitones) 165
griseistrius (Piazomias) 188
griseus (Copanopachys) 186
griseus (Myllocerus) 219
griseus (Piazomias) 186
griseus (Scepticus) 186
guttulus (Myllocerus) 215

hachijoensis (Scepticus) 187
herzi (Sympiezomias) 189
hilleri (Myllocerus) 212
Heydeni (Eugnathus) 164
Hyperstylus 209
Hypomeces 179
Hypomecus 179

immeritus (Apocyrtus) 196
immeritus (Metapocyrtus) 196
incomptus (Phyllobius) 207
infernalis (Pachyrhynchus) 191
infernalis (Pachyrrhynchus) 191
inflata (Galloisia) 166
inornatus (Diallobius) 207
insularis (Pachyrrhynchus) 226
insularis (Scepticus) 184
intersectus (Curculio) 165
interstitialis (Dermatodes) 176
isshikii (Scythropus) 169

japonicus (Asphalmus) 223
japonicus (Blosyrus) 167
japonicus (Canoixus) 209
japonicus (Phyllobius) 207
japonicus (Scythropus) 170
japonicus (Sitones) 165

kuchibutonus (Myllocerus) 219

Lagostomus 176
lateralis (Episomus) 200
leechi (Phyllobius) 206
lentus (Episomus) 200
Leptopinae 162
leucocephalus (Esamus) 179
lewisi (Diallobius) 207
lewisi (Phyllobius) 207
lewisi (Sympiezomias) 188
lineatus (Curculio) 165
lineatus (Sitones) 165
lineatus (Sphaerorrhinus) 222
lineolus (Chlorophanus) 183
longicornis (Phyllobius) 205

Macrocorynus 210
malignus (Myllocerus) 217
Meotiorhynchus 187
Metapocyrtus 195
Microcerinae 162
minimus (Pseudocneorrhinus) 168
minowai (Scepticus) 185
modestus (Catapionus) 174
mongolicus (Eutinops) 190
mongolicus (Thylacites) 190
mori (Episomus) 199
mundus (Diallobius) 207
mundus (Episomus) 200
mundus (Phyllobius) 207
Myllocerus 210
Myorrhininae 161
Myosides 224

niger (Pachyrrhynchus) 191
nigritus (Phyllobius) 203
nigromaculatus (Myllocerus) 215
nodosus (Catapionus) 176
nodosus (Cneorhinus) 176
nodosus (Cneorrhinus) 176
nodosus (Dermatoxenus) 176
nodosus (Dermatodes) 176

obesus (Pseudocneorrhinus) 168
oblongus (Catapionus) 173
obscurus (Catapionus) 174
Omoiotus 223
orbifer (Pachyrrhynchus) 195
orientalis (Curculio) 218

ornatus (Polydrusus) 180
ornatus (Scythropus) 170
OTIORRHYNCHINAE 170
Otiorrhynchini 221
Otiorrhynchus 223
otsukai (Myllocerus) 218
ovatus (Omoiotus) 223

Pachyrrhynchini 190
Pachyrrhynchus 191
pallidus (Anosimus) 208
pallipes (Hyperstylus) 209
parallelocollis (Chlorophanus) 183
Parasitones 165
peregrinus (Atmetonychus) 180
Phaeonodes 180
Phyllobiini 200
Phyllobius 201
Phytoscaphus 208
Piazomias 188
pilosus (Arrhaphogaster) 222
planus (Chlorophanus) 181
Polydrosini 168
polydrusoides (Phyllobius) 206
polygrammus (Esamus) 179
prolongatus (Phyllobius) 204
pruni (Phyllobius) 209
Pseudocneorrhinini 167
Pseudocneorrhinus 167
pulverulentus (Curculio) 180
pulviger (Curculio) 180
pyrus (Myosides) 224

querendus (Meotiorhynchus) 187

roelofsi (Trachyphloeosoma) 226
rostralis (Myllocerus) 214
rotundicollis (Phyllobius) 203
rugicollis (Chlorophanus) 182
rugosicephalus (Sphaerorrhinus) 222
rusticus (Tanymecus) 179

sakaguchii (Myllocerus) 212
sarcitis kotoensis (Pachyrrhynchus) 193
scabricollis (Chlorophanus) 183
Scepticus 184
schilskyi (Phyllobius) 207
scutellaris (Scythropus) 169
Scythropus 168
seriehispidus (Myosides) 224
setarius (Calomycterus) 224
setosus (Myllocerus) 214
setosus (Pseudocneorrhinus) 168
setosus (Trachyphloeops) 226
sibiricus (Chlorophanus) 183
sibiricus var. parallelocollis (Chlorophanus) 183
Simallus 197
Sitona 165
Sitones 165
Sitonini 163
sonani (Pachyrrhynchus) 194
sordidus (Trachyrhinus) 226
Sphaerorhinus 222
Sphaerorrhinus 222
squamosus (Curculio) 180
squamosus (Hypomeces) 180
Strophosomini 166
subaureus (Tanymecus) 179
subcostatus (Catapionus) 175
subnudus (Phyllobius) 203
suturalis (Sitones) 166
Sympiezomias 188

takahashii (Episomus) 198
Tanymecinae 161
Tanymecini 177
Tanymecus 179
Tanyrrhynchinae 162
tenebricosus (Loborhynchus) 223
tessellatus (Cyphicerus) 220
tessellatus (Myllocerus) 220
tessellatus (Ptochidius) 220
tigrinus (Copanopachys) 185
tigrinus (Piazomias) 185
tigrinus (Scepticus) 185
tobafolia (Pachyrrhynchus) 192
tobafolius (Pachyrrhynchus) 192
tonnaiensis (Phyllobius) 206
tosanus (Myllocerus) 218
Trachycyrtus 195
Trachyphloeini 225
Trachyphloeops 226
Trachyphloeosoma 226
Trachyrhinus 226
tuberculatus (Dermatodes) 176, 199

turritus (Episomus) 198
turritus (Lagostomus) 198
turritus takahashii (Episomus) 198
turritus yamamurai (Episomus) 199

uniformis (Scepticus) 186

variabilis (Calomycterus) 224
variabilis (Myllocerus) 216
velatus (Piazomias) 190
velatus (Sympiezomias) 190
viridimetallicus (Catapionus) 172
f. frequens 172
f. jezoensis 173
f. naipoensis 173
viridimetallicus (Cneorhinus) 172
viridulus (Myllocerus) 217

yamiana (Pachyrrhynchus) 192
yamianus (Pachyrrhynchus) 192